

Zeitschrift

für

anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen,
J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-
Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mühlheim-Ruhr, F.
FOERSTER-Dresden, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.),
F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-
Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Gro-
ningen, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad,
W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-
Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-
München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau,
R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B.,
A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle,
H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg,
L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann

in Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden
stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 18.—

Ausgegeben am 7. März 1930

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
G. TAMMANN und W. CRONE-Göttingen: Zur Rekristallisation der Metalle. Mit 18 Figuren im Text. (31. Januar 1930.)	289
FILIP OLSSON-Stockholm: Ein neuer Typus von Fluoriden des 3-wertigen Mangans. (19. Januar 1930.)	313
I. GERASSIMOW-Moskau: Das Gleichgewicht im quaternären System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$. Mit 10 Figuren im Text. (28. November 1929.)	321
C. H. JOHANSSON-Stockholm: Bemerkungen über das System Cu-Zn. (27. Januar 1930.)	334
KIN'ICHI SOMEYA-Sendai (Japan): Studien über potentiometrische Reduktometrie. I. Bestimmung von Selen, Tellur und Gold. Mit 7 Figuren im Text. (13. Dezember 1929.)	337
EGON WIBERG-Karlsruhe: Strukturprinzipien der Borwasserstoffverbindungen. (Bemerkung zu der Arbeit von WALTER HELLRIEGEL.) (25. Januar 1930.)	362
FRANZ FALTIS-Wien: Über die Borwasserstoffe und Triphenylbor-Natrium. (3. Februar 1930.)	369
W. HERZ-Breslau: Die Temperaturkoeffizienten von Dichte und innerer Reibung. (4. Februar 1930.)	379
W. HERZ-Breslau: Lösungsvolumen und Ionenradien von Alkalihaloiden. (4. Februar 1930.)	382
ARTHUR ROSENHEIM und HEINZ ANTELMANN-Berlin N: Über Pyroarsensäure und Pyroarsenate. (7. Februar 1930.)	385
A. BALANDIN-Berlin: Über eine eigentümliche Leuchtreaktion der Schwefelsäure. (27. Januar 1930.)	398
A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN-Stockholm: Bemerkungen zu der Arbeit von R. KRAICZEK und F. SAUERWALD: Über das System Chrom-Kohlenstoff. Mit 4 Figuren im Text. (25. Dezember 1929.)	401
F. SAUERWALD-Breslau: Mitteilung zu den Bemerkungen der Herren A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN betr. die Abhandlung über das System Chrom-Kohlenstoff. (6. Februar 1930.)	404
A. v. ANTROPOFF und E. FALK-Bonn a. Rh.: Der Schmelzpunkt des Calciums und das System Calcium-Calciumnitrid. Mit 6 Figuren im Text. (29. Januar 1930.)	405

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- J. HOFFMANN: Über die Konstitution der Ultramarine. (10. Februar 1930.)
P. THIessen und O. KOERNER: Höhere und niedrigere Kieselsäuren definierter Zusammensetzung. (12. Februar 1930.)
P. THIessen und O. KOERNER: Kieselsäuren definierter Zusammensetzung. (12. Februar 1930.)
B. BERG und M. TEITELBAUM: Selenige Säure als Reagens auf Wismut und Titan. (12. Februar 1930.)
W. FRAENKEL und A. WOLF: Die Umwandlungen im festen Zustande bei den Silber-Cadmiumlegierungen. (13. Februar 1930.)
W. SCHISCHOKIN: Die Härte und der Feindruck bei verschiedenen Temperaturen. (13. Februar 1930.)
P. ASKENASY und F. NESSLER: Zur Kenntnis der Herstellung und Verwendung von Kaliumphosphaten. (18. Februar 1930.)

(Fortsetzung auf Seite 3 des Umschlags.)

Zur Rekristallisation der Metalle.

Von G. TAMMANN und W. CRONE.

Mit 18 Figuren im Text.

Die Korngröße in rekristallisierten Metallstücken hängt nicht nur von dem Deformationsgrade, der Glüh Temperatur und der Glühdauer ab, sondern auch von der Abkühlungsgeschwindigkeit, mit der das Metallstück in den Zustand vor der Deformation gebracht war.

Die Schwankungen der Korngröße in rekristallisierten Metallen gehorchen dem MAXWELL'schen Verteilungsgesetz, während in Gußstücken die Größe der Körner nach der Gaussverteilung schwankt. Bei konstanter Temperatur nimmt die Korngröße in Metallen auf einer unsymmetrischen Hyperbel ab, aus dieser Kurve läßt sich auch die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung ableiten, welche ebenfalls mit der Zeit auf einer unsymmetrischen Hyperbel abnimmt. Der Bildung des neuen Kornes in der Struktur des harten Metallstückes geht voraus das Weichwerden, aber schon nach sehr kurzen Glühdauern (Sekunden und Bruchteilen von Sekunden) kann das neue Korn entstehen.

Bei der sekundären Rekristallisation wird das Korn, wie bei der primären, um so kleiner, je größer die Abkühlungsgeschwindigkeit vor der Deformation war.

Die Schwankungen der Korngröße in einem Gußstück.

Könnte man die Kristallite eines Gußstückes voneinander trennen, so könnte man sie nach ihrem Gewicht in n -Gruppen von je fast gleich schweren Kristalliten sortieren, das mittlere Korngewicht jeder Gruppe bestimmen und die Körner jeder Gruppe zählen.

Diese Kornzahlen, bezogen auf die Gesamtzahlen aller Körner, sind proportional der Wahrscheinlichkeit der Korngröße der Gruppen. Wenn die Kristallisationszentren in der Schmelze regellos verteilt sind, und die Verschiebungsgeschwindigkeiten der Kristallitenebenen nach allen Richtungen dieselben sind, dann muß die Wahrscheinlichkeit W der Körner derselben Größe in Abhängigkeit von der Korn-

größe oder dem mittleren Korngewicht sich auf der Kurve Fig. 1 bewegen. Diese Kurve muß zur Ordinate ihres Maximums symmetrisch verlaufen, weil die Wahrscheinlichkeit der Körner, welche um den-

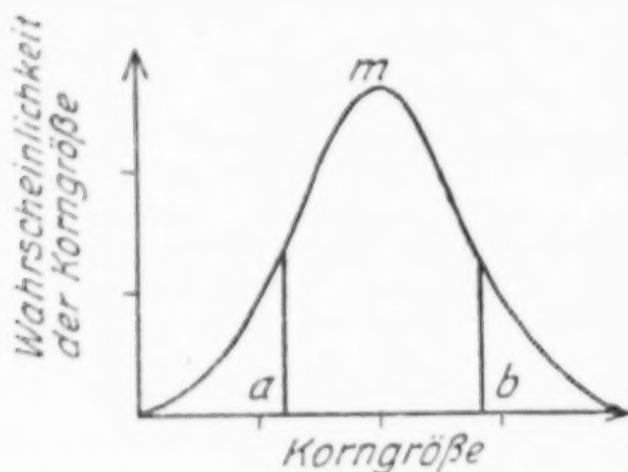


Fig. 1.

selben Betrag ihrer Größe kleiner sind als die maximale Korngröße, gleich der Wahrscheinlichkeit der Körner ist, welche um denselben Betrag größer sind als das maximale Korn. Körner von der Größe Null haben die Wahrscheinlichkeit Null, Körner, welche größer sind als das Metallstück, haben ebenfalls die Wahrscheinlichkeit Null. Die Wahrscheinlichkeit aller Körner,

welche zwischen den Korngrößen a und b liegen, ist dem Inhalt der Fläche $am b$ proportional. Kurven dieser Form können als GAUSS'sche Verteilungskurven bezeichnet werden, da sie der GAUSS'schen Fehlerkurve ähnlich sind.

Auf der Schliffebene eines Kristallitenkonglomerates sind die Querschnitte der Kristallite nicht dem Gewicht der einzelnen Kristallite proportional, nur für diejenigen Kristallite, welche von der Schliffebene in ihrem größten Querschnitt geschnitten wurden, wird jede Proportionalität zutreffen, bei den anderen Kristalliten wird aber der Querschnitt kleiner sein als ihrem Gewicht entspricht. Es wird also darauf ankommen, eine Beziehung zwischen den Querschnitten und den Gewichten der Kristallite auf einer Schliffebene zu ermitteln.

Hierzu denken wir uns durch einen Haufen gleichgroßer Kugeln mit dem Radius r , deren Mittelpunkte im Raume regellos verteilt sind, eine Schnittebene gelegt, dann müssen die Abstände der Schnittkreise u vom Kugelmittelpunkte ebenfalls der Gaussverteilung gehorchen. Ferner gilt folgende Beziehung für den Inhalt der Schnittkreise q :

$$q = \pi \cdot (r^2 - u^2). \quad (1)$$

Die u -Werte schwanken bei gleicher Kugelgröße nach der GAUSS'schen Verteilung, dementsprechend wird für q etwas Ähnliches gelten, und da schließlich auch die Kugelgrößen nach der Gaussverteilung in Abhängigkeit von der Kornzahl schwanken, so kann man in folgender Weise auf graphischem Wege zu der Wahrscheinlichkeit der Kornquerschnitte bestimmter Größe in Abhängigkeit von der Kornzahl gelangen.

In Fig. 2a ist die Wahrscheinlichkeit der u -Werte in Abhängigkeit von ihren Beträgen wiedergegeben, die Abhängigkeit der q -Werte von den u -Werten gibt Fig. 2b. Sucht man zu einem bestimmten W -Wert in Fig. 2a den zugehörigen u -Wert auf und für diesen den q -Wert in Fig. 2b und trägt den W -Wert in Abhängigkeit von diesem

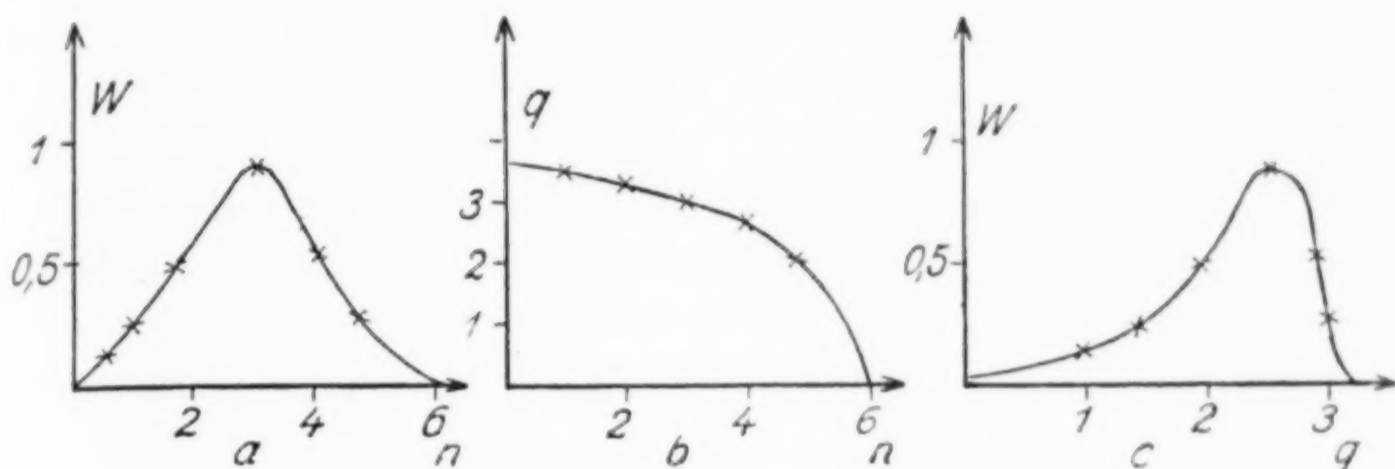


Fig. 2.

q -Wert in Fig. 2c auf, so erhält man die Wahrscheinlichkeit eines Kugelquerschnittes auf der Schliffebene von bestimmtem Querschnitt, bei gleichen Kugelgrößen; aus den Kurven Fig. 2a und b ergibt sich also die Kurve Fig. 2c.

Da auch die Größe der Kugeln (Kristallite) nach einer GAUSS'schen Verteilung schwankt, so wird die Wahrscheinlichkeit der Kristallitenquerschnitte gleich der Summe der Kurve Fig. 2c und der GAUSS'schen Verteilungskurve sein. Addiert man die Abscissen der Kurven a, b, c, und die der Kurven d, e, c, so erhält man die Kurve Fig. 3, welche die Wahrscheinlichkeit der Kristallitenquerschnitte einer Gruppe auf der Schlifffläche wiedergibt.

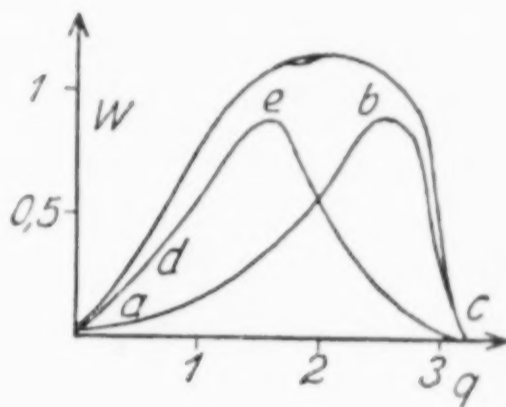


Fig. 3.

Die Schwankungen der Korngröße in dem mittleren Teile von Gußstücken.

In Sand gegossene Würfel aus reinem Al und Cd wurden in der Mitte durchgesägt, geschliffen, poliert und geätzt. Der mittlere Teil der geätzten Oberfläche zeigte ein fast gleichmäßiges Korn, im Gegensatz zum Rande, dessen Stengelkristallite 5 mm weit ins Innere ragten.

Der mittlere Teil wurde nun bei 20facher Vergrößerung mittels des ABBE'schen Zeichenspiegels auf sehr gleichmäßig dickes Papier

gezeichnet. Das Papier wurde dann an den gezeichneten Kristallitengrenzen auseinander geschnitten und die Papierblättchen in 8 Gruppen von je fast gleichem Querschnitt eingeteilt. Jede Gruppe von Blättchen wurde gewogen, das Gewicht durch die Anzahl der in der Gruppe enthaltenen Papierblättchen dividiert, um den mittleren Querschnitt der Blättchen einer Gruppe zu berechnen.

Aluminium, ausgezählte Fläche 14 mm².

Nummer der Gruppe	Zahl der Krist. einer Gruppe	Mittlerer Querschnitt der Gruppe in mm ²
1	8	0,006
2	21	0,011
3	36	0,013
4	54	0,017
5	52	0,022
6	34	0,023
7	16	0,029
8	2	0,033

Cadmium, ausgezählte Fläche 11 mm².

Nummer der Gruppe	Zahl der Krist. einer Gruppe	Mittlerer Querschnitt der Gruppe in mm ²
1	3	0,007
2	15	0,015
3	32	0,018
4	39	0,025
5	37	0,026
6	28	0,027
7	12	0,029
8	3	0,032

Um die gefundenen Schwankungen der Kristallitenquerschnitte mit den berechneten zu vergleichen, wurde die Fläche zwischen den Verteilungskurven und den Abscissenachsen durch eine Senkrechte

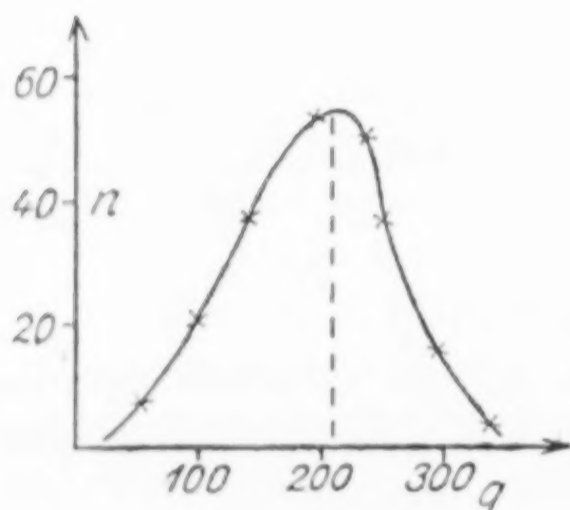


Fig. 4a. Aluminium.

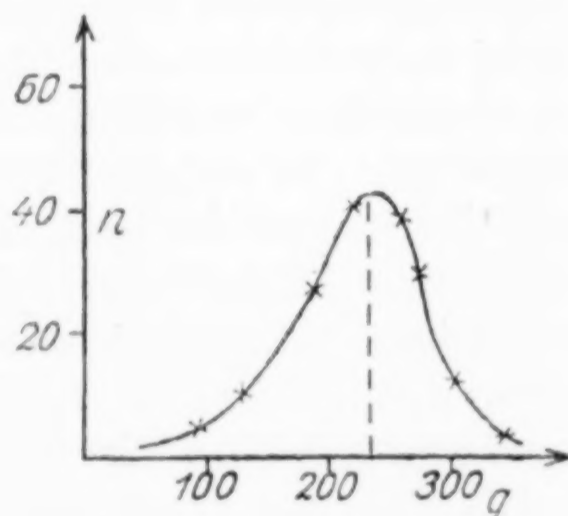


Fig. 4b. Cadmium.

zur Abscissenachse, die durch das Maximum der Kurve ging, geteilt (Fig. 4a und b). Diese beiden Flächenstücke müssen sich bei den gefundenen Verteilungskurven ebenso verhalten wie bei den berechneten, dieses trifft auch zu, wie aus der folgenden Tabelle zu sehen ist, in der die Flächenstücke der Teile für größere und kleinere Kornzahlen miteinander verglichen sind.

Beim Al stimmt das gefundene Verhältnis der beiden Flächen-
teile mit den berechneten überein, beim Cd mag die geringe Abweichung
eine zufällige sein, da nur 167 Kristallite gezählt wurden.

	Kleinere Kornzahl	Größere Kornzahl
Berechnet	9,0	6,0
Al	9,0	6,0
Cd	9,7	6,0

In der Gußstruktur kommen Kristallite mit Querschnitten, die
kleiner sind als die wahrscheinlichsten, häufiger vor, als Kristallite,
die größer sind als die wahrscheinlichen.

Die Schwankungen der Korngrößen in rekristallisierten Metallen.

Wenn man die Zählungen in einem rekristallisierten Plättchen
vornimmt, das so dünn ist, daß es nur eine Schicht von Kristalliten
enthält, so hat man den Vorteil, die gefundenen Kristallitenzahlen
einer Gruppe in Abhängigkeit von ihren Querschnitten direkt mit
der theoretischen Kurve vergleichen zu können.

Von dieser Kurve darf man erwarten, daß sie einer anderen
Korngrößenverteilung entspricht, als der in der Gußstruktur herrschen-
den, denn die Gußstruktur entsteht durch das Anwachsen regellos
verteilter Kristallisationszentren, die unabhängig voneinander sich
vergrößern, während bei der Rekristallisation die Vergrößerung der
Körner nicht unabhängig voneinander sich vollzieht, da für die Rich-
tung ihrer Vergrößerung die gegenseitige Orientierung der Kristallite
maßgebend ist. Bei einer solchen Art der Kornvergrößerung ist das
MAXWELL'sche Verteilungsgesetz zu erwarten, welches auch auf die
Geschwindigkeit der aufeinandertreffenden Gasmoleküle sich bezieht.

Plättchen von 0,25 mm Dicke aus Al und Cd (Walzgrad 60%)
wurden 2 Stunden lang 50° unter ihren Schmelzpunkt erhitzt und
nach dem Polieren geätzt. Für je 200 Kristallite wurde die Orien-
tierung bestimmt, die sehr nahe der regellosen entsprach. Darauf
wurden an denselben Plättchen die Kristallitengrößen in der zuvor
beschriebenen Weise gemessen. In Fig. 5a und b sind die Zahlen n
der Kristallite von 8 Gruppen in Abhängigkeit vom mittleren Quer-
schnitt der Kristallite jeder Gruppe wiedergegeben, durch diese Punkte
ist die voll ausgezogene Kurve gelegt.

Aus dem MAXWELL'schen Verteilungsgesetz:

$$w = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot q^2 \cdot e^{-q^2},$$

wo w die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Kristalliten mit dem Querschnitt q bedeutet, kann man die Kornzahl in Abhängigkeit von ihrem Querschnitt berechnen, indem man die maximale Kornzahl gleich 0,81, der maximalen Wahrscheinlichkeit der Maxwellverteilung setzt und die aus der Formel berechneten Wahrscheinlichkeiten mit $\frac{n_{\max.}}{0,81}$ multipliziert. In dieser Weise sind die gestrichelten Kurven der Fig. 5a und b berechnet. Man sieht, daß sie sich der gefundenen gut anschließen.

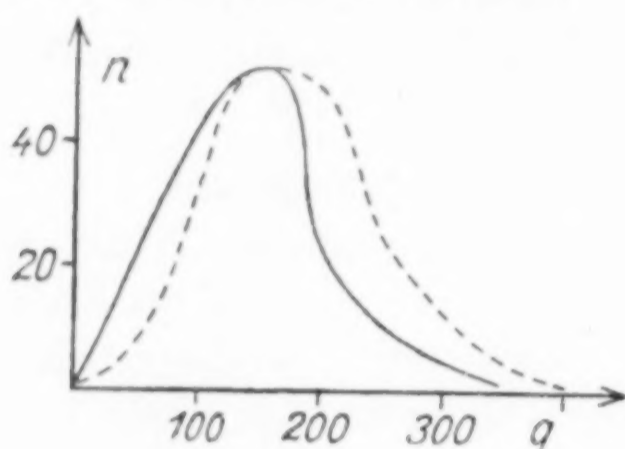


Fig. 5a. Aluminium.

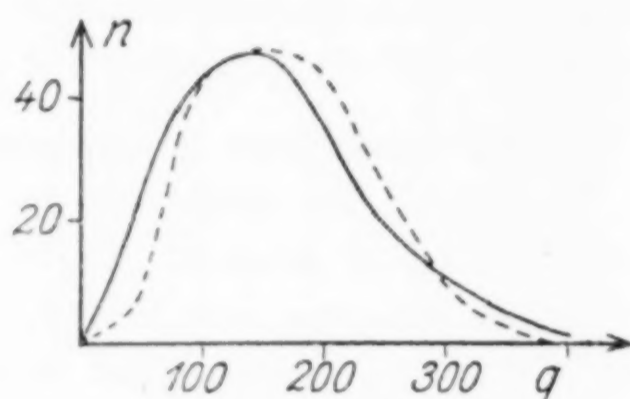


Fig. 5b. Cadmium.

Charakteristisch für die Schwankungen des rekristallisierten Kornes ist es, daß Körner, deren Querschnitte größer sind als die der Korngröße maximaler Wahrscheinlichkeit, häufiger vorkommen als die der maximalen Korngröße.

Hierin unterscheidet sich das bei der Rekristallisation entstandene Korn von dem aus der Schmelze entstandenen, bei dem diese Beziehung die umgekehrte ist.

Das isotherme Kornwachstum bei primär rekristallisierenden Metallen.

Mit der Zeit nimmt bei derselben Temperatur die Kornzahl in einem rekristallisierenden Metalle ab. Die Geschwindigkeit dieser Abnahme ist abhängig von der Temperatur, dem Deformationsgrade, dem Reinheitsgrade und der Art des betreffenden Metalles.

Auf der Oberfläche der rekristallisierenden Metallplättchen ist nach dem Ätzen ein polygonales Netz zu sehen, dessen Maschen sich nach allen Seiten hin mit der Zeit fast gleichmäßig vergrößern, wenn das aber der Fall ist, so kann man aus der Kornzahl pro Quadratmillimeter die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung berechnen.

Für die Abhängigkeit der Kornzahl von der Zeit ergaben sich für Pb und Ag unsymmetrische Hyperbeln (Fig. 6 und 7). Bezeichnet

man die Zeit mit z , die Kornzahl mit n und sind k und b zwei Konstanten, so gibt die Gleichung:

$$n \cdot z = k + b \cdot z \quad (1)$$

die Abhängigkeit der Kornzahl von der Zeit recht gut wieder.

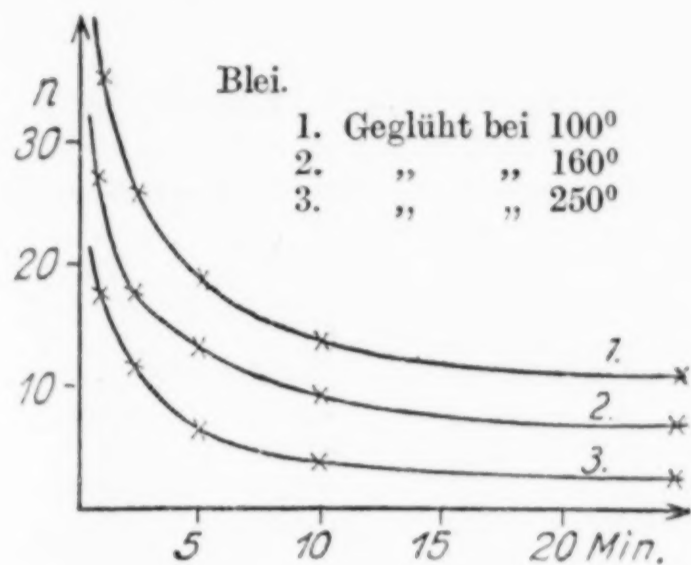


Fig. 6.

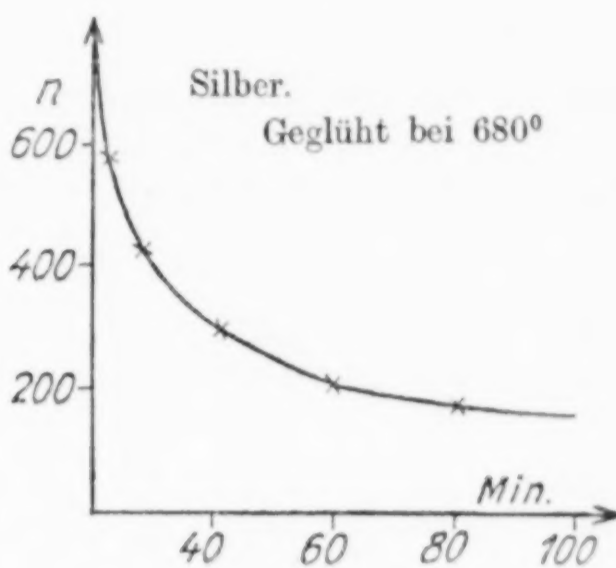


Fig. 7.

Zur Bestimmung der Konstanten wurden die Produkte $n \cdot z$ in Abhängigkeit von z graphisch dargestellt (Fig. 8 und 9) und die Gleichungen der betreffenden Geraden ermittelt.

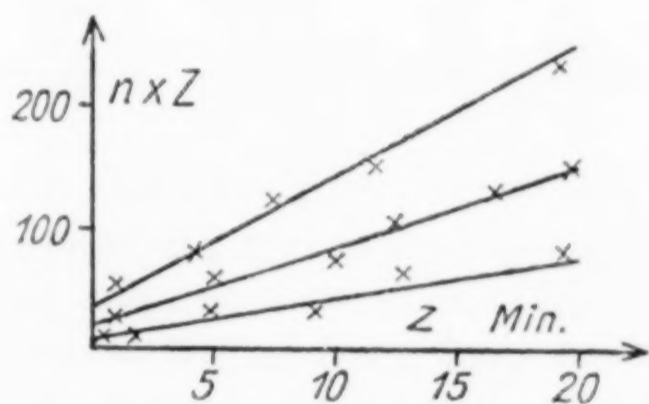


Fig. 8. Blei.

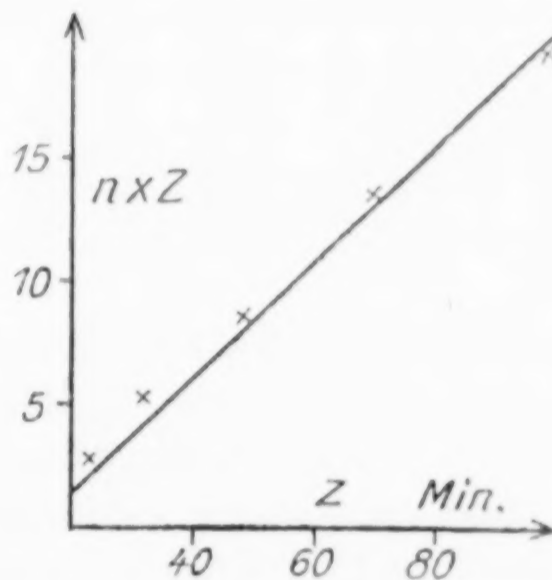


Fig. 9. Silber.

Die Abhängigkeit der Korngröße bei konstanter Temperatur von der Zeit wurde in folgender Weise ermittelt. Plättchen von 0,5 mm Dicke wurden in einem vorgewärmten Ofen, durch den ein Kohlen säurestrom strich, gebracht und nach bestimmten Zeiten in kaltem Wasser abgeschreckt; nach Korngrenzenätzung wurden an drei verschiedenen Stellen die Kristallite auf einer Fläche von je 5 mm² ausgezählt. Diese Zahlen schwankten nicht mehr als 15% um einen Mittelwert. Aus der Kornzahl pro 1 mm² wurde die mittlere Korn-

größe in Quadratmillimeter berechnet und mit den am Kopf jeder Tabelle angegebenen Konstanten a und b wurden für verschiedene Zeiten in Minuten die Kornzahlen nach folgender Formel berechnet:

$$n = \frac{k}{z} + b. \quad (2)$$

Blei, auf 100° erhitzt, Walzgrad 82 $\frac{0}{0}$.
 $k = 16, \quad b = 12.$

z	n Gef.	$\frac{1}{n}$ mm ²	n Ber.
0,5	37,3	0,027	44
1,0	25,6	0,039	28
2,0	18,8	0,053	20
5,0	17,1	0,058	15,2
10,0	14,4	0,069	13,6
30,0	10,1	0,099	9,4

Blei, auf 160° erhitzt, Walzgrad 82 $\frac{0}{0}$.
 $k = 15, \quad b = 8.$

z	n Gef.	$\frac{1}{n}$ mm ²	n Ber.
0,5	27,7	0,035	38
1,0	19,3	0,052	19
2,0	15,1	0,066	15,5
5,0	12,2	0,082	11
10,0	8,0	0,125	9,5
30,0	7,6	0,145	7,5

Blei, auf 350° erhitzt, Walzgrad 82 $\frac{0}{0}$.
 $k = 12, \quad b = 2.$

z	n Gef.	$\frac{1}{n}$ mm ²	n Ber.
0,5	19,6	0,059	24
1,0	14,6	0,067	14
2,0	7,8	0,128	8
6,0	5,2	0,192	4,4
10,0	3,2	0,311	3,3
30,0	2,7	0,370	2,4

Silber, auf 680° erhitzt, Walzgrad 60 $\frac{0}{0}$.
 $k = 180, \quad b = 20.$

z	n Gef.	$\frac{1}{n}$ mm ²	n Ber.
2	820	0,00121	1100
5	680	0,00147	570
10	505	0,00198	480
30	332	0,00301	260
60	241	0,00414	230
120	194	0,00517	215

Im allgemeinen schließen sich die gefundenen Kornzahlen gut der Formel (2) an, nur die erste Kornzahl nach kurzer Erhitzungsdauer ist kleiner als die berechnete. Es war zu erwarten, daß die Kornzahl nach kurzer Erhitzungszeit zu groß gefunden würde, weil während des Erhitzens die Temperatur des Plättchens erst auf die Erhitzungstemperatur stieg. Da aber alle Kornzahlen nach der ersten Erhitzungszeit größer als die berechneten sind, so deutet das darauf hin, daß die Korngrenzenverschiebung zu Beginn nach einem anderen Gesetz verläuft, als nach der Formel (2).

Denkt man sich die Kristallite als Kugeln, ihre Schnittebenen mit der Schliffebene also als Kreise von Radius 1, so ist ihr Querschnitt π/l^2 , gleich der reziproken Kornzahl:

$$n = \frac{1}{\pi \cdot l^2}. \quad (3)$$

also ist die mittlere Korngröße unter Benutzung von Gleichung (2)

$$\frac{k}{z} + b = \frac{1}{\pi l^2}$$

oder:

$$\pi l^2 = \frac{z}{k + b z} \quad (4)$$

Daraus ergibt sich der mittlere Radius der Kristallite zu:

$$l = \sqrt{\frac{z}{(k + b z) \cdot \pi}} \quad (5)$$

zu der bestimmten Zeit z . Es ist also l die Strecke, um die der halbe Durchmesser der Kristallite vom Beginn des Glühens bis zur Zeit z ge-

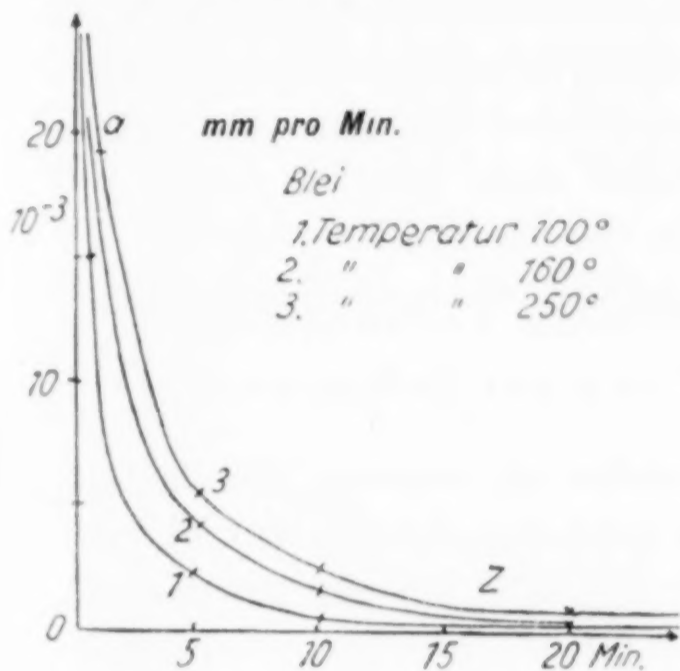


Fig. 10.

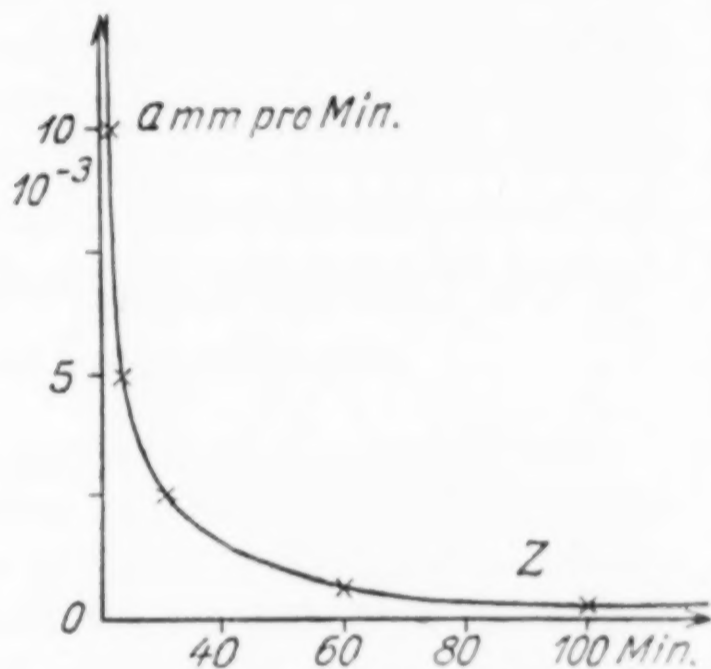


Fig. 11. Silber 620°.

wachsen ist. Bezeichnet a die lineare Geschwindigkeit der Verschiebung der Korngrenzen zwischen 2 Kristallen zur Zeit z , so ist:

$$a = \frac{dl}{dz} \quad (6)$$

oder

$$a = \frac{\pi k}{2 \sqrt{z} \sqrt{(\pi(k + b z))^3}} \quad (7)$$

In Fig. 10 und 11 sind die Geschwindigkeiten der Korngrenzenverschiebung a in Millimeter pro Minute in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer wiedergegeben.

Die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung nimmt mit der Zeit auf einer unsymmetrischen Hyperbel ab. Bei der Umwand-

lung einer instabilen in eine stabile Kristallart ist die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung unabhängig von der Zeit, es tritt also während der Korngrenzenverschiebung eine starke Behinderung derselben auf. Diese Behinderung kann nur in der Ausscheidung von gelösten Beimengungen an den Korngrenzen gesucht werden.

Die Formel (2) gibt die Abhängigkeit der Kornzahl von der Zeit nur für einige Stunden wieder. Bei sehr langen Zeiten muß sie versagen, weil hier die Abnahme der Kornzahl durch andere Verhältnisse als bei kurzen Zeiten bewirkt wird, nämlich dadurch, daß die das Kornwachstum hemmende Schicht von Beimengungen durch langsames Umkristallisieren schrumpft, wodurch neue Berührungen zwischen den Kristalliten geschaffen werden. Nach Zählungen von FEITKNECHT¹⁾ nimmt die Korngröße im Al bei 550° vom 1. bis 33. Tage um das 1,2- bis 6fache zu, nach der Formel (2) müßte bei den Werten der Konstanten k und b der vorhergehenden Tabellen die Korngrenzenverschiebung nach 1 bis 30 Tagen nicht merklich sein.

a) Die Abhängigkeit des isothermen Kornwachstums vom Walzgrad und von der Zeit.

Die folgenden Kornzählungen wurden an reinstem Kahlbaumzink ausgeführt, die Plättchen hatten nach dem Walzen in drei verschiedenen Walzgraden die Dicke von 0,5 mm. Aus den gefundenen Kornzahlen n wurden nach Gleichung (2) die Konstanten b und k berechnet. Die mit Hilfe dieser Konstanten berechneten Geschwindigkeiten der Korngrenzenverschiebung a nach Gleichung (7) sind neben den Konstanten in den Tabellen angegeben.

Zink.

Walzgrad 80%, Temp. 250°
 $k = 65, b = 15.$

z	n Gef.	n Ber.	$\frac{n}{1}$	a mm/Min.
2	35,6	47,0	0,025	0,00142
5	27,0	26,0	0,037	0,00052
10	21,5	21,5	0,047	0,00013
30	17,8	17,5	0,058	0,00003
60	15,2	15,1	0,068	0,00000 ₂

Walzgrad 80%, Temp. 350°
 $k = 55, b = 12.$

z	n Gef.	n Ber.	$\frac{1}{n}$	a mm/Min.
2	29,7	39,5	0,035	0,00158
5	24,2	23,0	0,042	0,00060
10	18,0	17,5	0,055	0,00019
30	13,2	13,6	0,076	0,00005
60	11,5	11,8	0,089	0,00000 ₂

¹⁾ W. FEITKNECHT, Metal Industry [London] 28 (1926), 268.

Zink.

Walzgrad 50%, Temp. 250°
 $k = 60, b = 8.$

z	n Gef.	n Ber.	$\frac{1}{n}$	a mm/Min.
2	26,4	36,5	0,034	0,00177
5	19,2	19,0	0,048	0,00095
10	14,5	14,0	0,068	0,00033
30	9,0	10,0	0,111	5,00006
60	7,5	8,0	0,137	0,00002

Walzgrad 20%, Temp. 250°
 $k = 30, b = 4,2.$

z	n Gef.	n Ber.	$\frac{1}{n}$	a mm/Min.
2	13,5	19,2	0,075	0,00263
5	10,3	10,2	0,097	0,00103
10	6,9	7,2	0,148	0,00053
30	4,3	4,2	0,245	0,00007
60	3,0	2,1	0,337	0,00002

Walzgrad 50%, Temp. 350°
 $k = 35, b = 3.$

z	n Gef.	n Ber.	$\frac{1}{n}$	a mm/Min.
2	22,4	20,5	0,045	0,00269
5	9,8	10,0	0,093	0,00132
10	6,2	6,5	0,168	0,00062
30	2,4	3,1	0,416	0,00012
60	1,8	1,8	0,583	0,00004

Walzgrad 20%, Temp. 350°
 $k = 15, b = 2,9.$

z	n Gef.	n Ber.	$\frac{1}{n}$	a mm/Min.
2	7,9	10,4	0,135	0,00312
5	5,0	5,9	0,200	0,00224
10	3,5	4,4	0,285	0,00098
30	1,9	1,5	0,530	0,00009
60	1,6	0,9	0,677	0,00004

Die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung nimmt mit wachsendem Walzgrade ab (Fig 12a und b) und nimmt bei gleichem

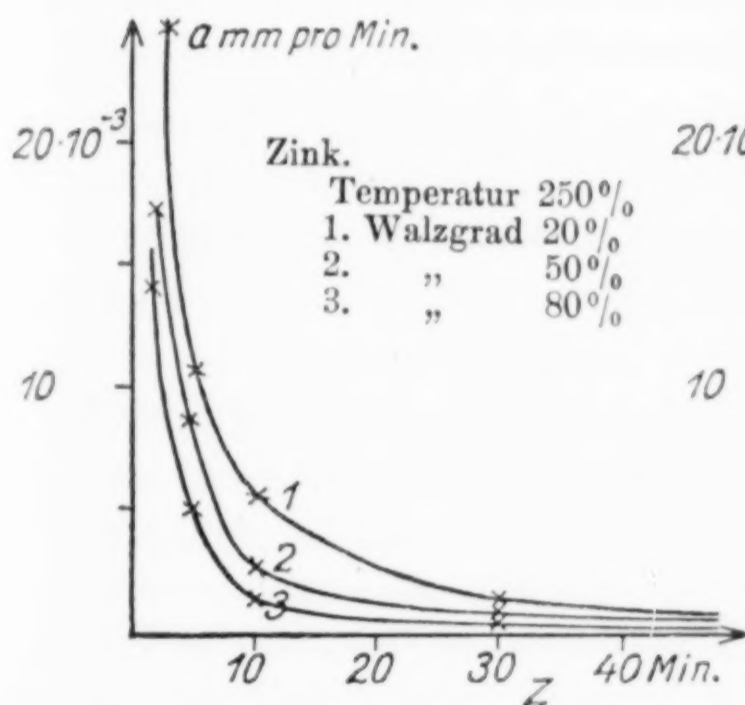


Fig. 12a.

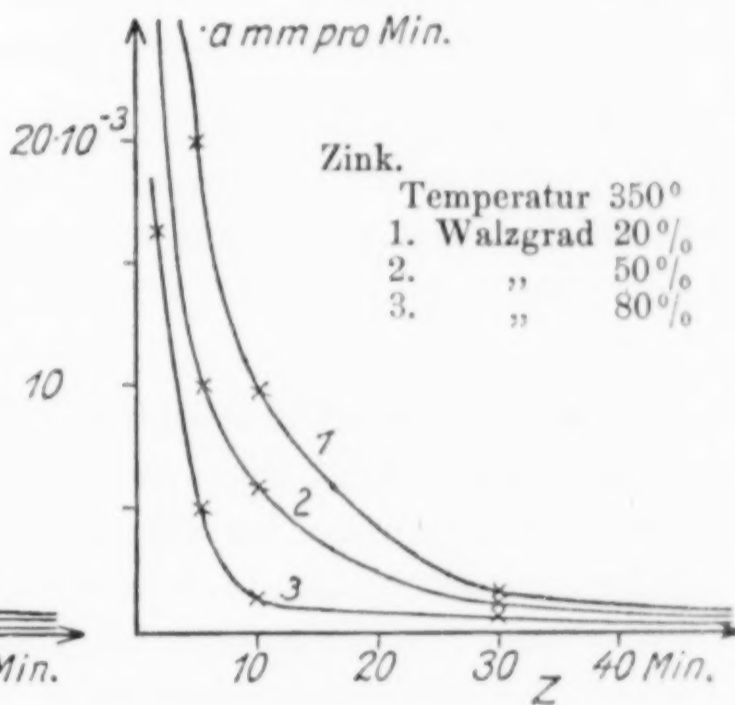


Fig. 12b.

Walzgrad mit der Temperatur zu. Mit wachsendem Deformationsgrad nimmt die Kornzahl zu, wenn das deformierte Metallstück auf gleiche Temperaturen gleiche Zeiten lang erhitzt wird, weil die Zahl der Rekristallisationskeime mit steigendem Deformationsgrade stark zunimmt¹⁾.

¹⁾ CZOCHRALSKI, Z. Metallographie 1916, S. 1.

Die Abnahme der Geschwindigkeit mit wachsendem Walzgrade ist also darauf zurückzuführen, daß erstens die Zahl der Rekristallisationskeime mit wachsendem Deformationsgrade zunimmt und daß zweitens mit wachsendem Deformationsgrade die Ausscheidung der Beimengungen schneller erfolgt. Die Zunahme der Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung mit wachsender Temperatur beträgt von 250 bis 350° nur 10 bis 20 %.

b) Der Einfluß von metallischen Beimengungen auf das isotherme Kornwachstum.

Gelöste metallische Beimengungen werden die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung im allgemeinen nur wenig verkleinern, dagegen ist zu erwarten, daß geringe eutektische Beimengungen an den Grenzen der Kristallite die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung stark verkleinern, da dann die Kristallite mit dem zweiten Metall gesättigt sind, so müssen die Kristallite des zweiten Metalls als Fremdkörper stark hindernd wirken. Diese Erwartungen wurden durch folgende Versuche bestätigt.

Fügt man zu flüssigem Zn 0,05 %, 0,1 % und 1 % Sn zu und kühlt die Schmelzen langsam ab, so ist auf dem Schliff der Legierung mit 0,05 % Sn an den Korngrenzen der Zn-Kristallite Sn nicht mehr zu erkennen, wohl aber an den mit 0,1 % und erst recht an den mit 1 % Sn.

Schreckt man aber von 400° die Legierung ab, so ist auch in der Legierung mit 0,1 % Sn das Sn an den Korngrenzen nicht mehr zu erkennen, während in der Legierung mit 1 % Sn die Menge des Eutektikums sich kaum verändert hat. Diese Beobachtungen wurden bestätigt durch die Struktur der Rückstandshäutchen, welche beim Auflösen der Legierungsplättchen in 50 % iger ammoniakalischer Ammonnitratlösung hinterblieben. Bei den langsam gekühlten Legierungen hinterließ das Plättchen mit 0,05 % Sn ein Häutchen, in dem das Sn in Form von Flitterchen gleichmäßig verteilt war, während im Rückstand mit 0,1 und 1 % Sn der größte Teil an den früheren Korngrenzen aufgehäuft war. Nach dem Abschrecken von 400° hinterließen nach dem Auflösen die Plättchen mit 0,05 % und 0,1 % Sn gleichmäßig verteilte Sn-Häute. Bei 400° ist also die Löslichkeit des Sn in Zn etwas größer als 0,1 %.

Reines Zink, 350°
 $k = 50, b = 7,5.$

z	n Gef.	n Ber.	$\frac{1}{n}$	a mm/Min.
2	37	32,5	0,029	0,00190
5	17	17,5	0,060	0,00077
10	14	13,5	0,071	0,00033
30	9,7	9,1	0,010	0,00005
60	6,2	8,2	0,163	0,00002

Zink mit 0,05% Zinn, 350°
 $k = 50, b = 7,8.$

z	n Gef.	n Ber.	$\frac{1}{n}$	a mm/Min.
2	38,2	32,8	0,028	0,00185
5	17,4	17,8	0,055	0,00073
10	14,5	13,8	0,068	0,00029
30	9,8	9,2	0,098	0,00005
60	7,5	8,5	0,153	0,00002

Zink mit 0,1% Zinn, 350°
 $k = 50, b = 10,5.$

z	n Gef.	n Ber.	$\frac{1}{n}$	a mm/Min.
2	39	35,5	0,025	0,00182
5	21	21,5	0,047	0,00065
10	17,4	15,5	0,059	0,00024
30	10,4	12,1	0,098	0,00004
60	9,8	11,2	0,102	0,00002

Zink mit 1% Zinn, 350°
 $k = 160, b = 25.$

z	n Gef.	n Ber.	$\frac{1}{n}$	a mm/Min.
2	84	95	0,012	0,00099
5	58	57	0,018	0,00053
10	46	47	0,021	0,00018
30	39,8	39	0,025	0,00002
60	33,0	37	0,033	0,00000 ₆

Aus den Tabellen ist zu ersehen, daß im Zn mit 0,05 und 0,1% Sn die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung dieselbe ist wie im reinen Zink, daß sie aber beim Überschreiten der Löslichkeit des Sn im Zn verkleinert wird.

Das Weichwerden von Drähten und ihre Strukturänderung nach sehr kurzen Glühdauern.

H. BOHNER¹⁾ hat die Änderung der Zugfestigkeit und des elektrischen Leitvermögens für Drähte aus Cu und Al nach sehr kurzem elektrischen Glühen bestimmt. Durch die Drähte wurden Ströme von 30 bis 100 Amp. geschickt und ihre Verlängerung nach bestimmten Zeiten, zu denen der Strom unterbrochen wurde, gemessen. Aus der Verlängerung konnte die maximale Temperatur, auf welche der Draht erhitzt war, berechnet werden. Die vor dem Glühen harten Drähte waren von 155 mm² Querschnitt auf 0,9 mm² durch Kaltziehen verjüngt. An den von H. BOHNER untersuchten Drähten wurde die Änderung der Struktur durch das kurze Glühen bestimmt.

Die für die verschiedenen Erhitzungsdauern in Sekunden berechneten maximalen Glühtemperaturen sind für Cu und Al in folgenden Tabellen angegeben. Neben diesen Werten sind verzeichnet die Abnahmen der Zugfestigkeiten und die Zunahmen des elektrischen Leitvermögens in Prozenten der des ursprünglichen harten Drahtes.

¹⁾ H. BOHNER, Z. Metallk. 20 (1928), 132.

Kupfer.

Erhitzungs- dauer in Sek.	Maximale Erhitzungs- temperatur in ° C	Abnahme der Zugfestigkeit in %	Zunahme des elektrischen Leitvermögens in %
1 { 1,2	148	0	0
1 { 2,5	325	36	3
2 { 3,5	518	43	4
2 { 1,6	523	41	4
3 { 4,0	629	42	3,5
3 { 2,0	627	43	3
4 5,0	971	46	4

Bei den beiden mit 1 bezeichneten Versuchen hatte sich die Ziehstruktur noch nicht verändert, nach dem Ätzen mit 10%iger Ammoniumpersulfatlösung lag das maximale Reflexionsvermögen des Drahtes parallel zur Drahtachse. Bei den unter 2 angeführten Drähten waren bei 200facher Vergrößerung einzelne wenige zackige Korngrenzen zu erkennen, in einer Grundmasse, die wie bei 1 ihr maximales Reflexionsvermögen parallel zur Drahtachse hatte. Die unter 3 aufgeführten Drähte bestehen aus sehr kleinen Kristalliten mit zackigen Grenzen, nach einer Glühdauer von 2 Sek. ist die Orientierung dieser Kristallite die des harten Drahtes, während nach 4 Sek. dauernder Glühzeit 20% der Kristallite regellos orientiert waren. Der mit 4 bezeichnete Draht bestand nur aus regellos orientierten Kristalliten mit nicht mehr zackigen Grenzen. Bei der Höchsttemperatur von 300° ist nach einer Glühdauer von 2,5 Sek. die Struktur des harten Drahtes noch nicht verändert, obwohl sich die Zugfestigkeit und das elektrische Leitvermögen schon erheblich geändert haben, bei 600° ist bei etwa 2 Sek. langem Glühen das neue, aber zackige Korn ausgebildet.

Aluminium.

Erhitzungs- dauer in Sek.	Maximale Erhitzungs- temperatur in ° C	Abnahme der Zugfestigkeit in %	Zunahme des elektrischen Leitvermögens in %
1 { 0,4	132	0	0
1 { 0,8	283	32	0
2 { 0,8	388	41	1
2 { 0,3	393	25	0,8
3 { 1,1	523	58	1,5
3 { 0,6	508	54	1,5
3 { 0,4	551	57	1,8

Bei den mit 1 bezeichneten Drähten ist ein Unterschied in der Struktur nicht vorhanden, obwohl der bei 283° geprüfte Draht schon eine Abnahme der Festigkeit um 32 % zeigt. Bei den unter 2 zusammengefaßten Drähten sind in den mit 0,8 Sek. Glühzeit in der Faserstruktur schon einige zackige Kristallite zu erkennen, während in dem Draht mit 0,3 Sek. Glühdauer sie noch nicht vorhanden sind. Bei den unter 3 zusammengefaßten Drähten ist der Einfluß der Glühdauer auf die Struktur der Drähte besonders deutlich. Der 1,1 Sek. lang geprüfte Draht ist völlig in zackige Kristallite zerfallen, während bei dem 0,6 Sek. lang geprüften Draht in die Faserstruktur nur wenige kleine zackige Kristallite eingelagert sind, und der nur 0,4 Sek. lang geprüfte Draht wies nur die Faserstruktur des harten Drahtes auf.

Beim Aluminium nimmt nach einer Glühdauer von 0,8 Sek. und der Höchsttemperatur von 300° die Festigkeit bedeutend ab, während die Struktur des Drahtes völlig unverändert ist, bei 500° hat sich die Struktur des harten Drahtes nach 0,4 Sek. Glühdauer noch nicht verändert, wohl aber nach einer Glühdauer von 0,6 Sek.

Zusammenfassend kann man sagen, daß während der ersten Änderungen der Zugfestigkeiten und des elektrischen Leitvermögens beim Glühen die Struktur des Drahtes sich nicht ändert, was auch schon früher¹⁾ für Cu bei Glühdauern von 30 Min. festgestellt wurde.

Die Wiederkehr des weichen Zustandes und die Ausbildung des neuen Kornes sind zwei verschiedene Vorgänge, von denen der erste sehr viel schneller verläuft als der zweite. Beim Ag beginnen beide bei derselben Temperatur²⁾, während beim Wolfram die Wiederkehr der isotropen Eigenschaften bei sehr viel tieferen Temperaturen einsetzt, als der Beginn der Bildung des neuen Kornes³⁾.

Die primäre Rekristallisation in Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit der Schmelze.

Wenn die in einem Metall vorhandenen Beimengungen die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung stark verkleinern, so ist zu erwarten, daß unter gleichen Bedingungen des Kaltbearbeitens und des nachherigen Erhitzens die Korngröße eine verschiedene sein wird, je nachdem die Kristallisation der Metalle aus ihrer Schmelze sich langsam oder schnell vollzogen hat. Bei langsamer Kristallisation

¹⁾ TAMMANN u. STRAUMANIS, Z. anorg. u. allg. Chem. 169 (1928), 365.

²⁾ GLOCKER, KAUP u. WIDMANN, Z. Metallk. 17 (1925), 352.

³⁾ KOREF, Z. Metallk. 17 (1925), 213.

scheidet sich ein großer Teil der Beimengungen an den Grenzen der Kristallite aus, daher wird nach der Kaltbearbeitung und dem nachfolgenden Erhitzen das Korn in einem langsam kristallisierten Metall größer als in einem schnell gekühlten, da bei letzterem die Beimengungen noch gelöst sind und durch ihre Ausscheidung die Kristallisation hemmen.

Da nun über den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeiten der Schmelzen auf den Vorgang der Rekristallisation keine Erfahrungen vorliegen, wurden nachfolgende Versuche ausgeführt.

Die eine Probe des geschmolzenen Metalles (20 g) (Sn, Zn und Cd „reinste“ Kahlbaummetalle) wurde in eine auf 0° abgekühlte Eisenkokille gegossen, die andere Probe in einem Sandbad möglichst langsam abgekühlt. Auf beiden Proben wurden die Kristallite auf einer Schliffebene ausgezählt, dann wurden Plättchen aus den Proben herausgesägt, die auf 50% Walzgrad mit denselben Walzstichen gebracht wurden und 2 Stunden im Wasserstoffstrom auf den in folgenden Tabellen angegebenen Temperaturen gehalten wurden. Nach dem Ätzen wurden auf jedem Plättchen die Kristallite an drei verschiedenen Stellen auf einer Fläche von je 8 mm² ausgezählt.

Vorbehandlung der Schmelze	Zahl d. Krist. vor d. Rekrist. pro mm ²	Zahl d. Krist. nach d. Rekrist. pro mm ²	Mittelwert
Zink 350°.			
abgeschreckt	42	75,5	79,0
	37	84,4	
	39	79,1	
langsam abgekühlt	4	56,0	60,5
	2	62,0	
	5	63,5	
Zinn 150°.			
abgeschreckt	17	9,4	9,6
	21	7,8	
	19	9,7	
langsam abgekühlt	3	5,6	5,9
	4	5,8	
	3	6,5	
Cadmium 250°.			
abgeschreckt	48	43,0	37,7
	53	32,1	
	46	36,1	
langsam abgekühlt	8	32,0	34,0
	11	33,4	
	9	36,7	

Vorbehandlung der Schmelze	Zahl d. Krist. vor d. Rekrist. pro mm ²	Zahl d. Krist. nach d. Rekrist. pro mm ²	Mittelwert
Elektrolyt-Kupfer 800 °.			
abgeschreckt	31	42	47,0
	33	48	
	38	51	
langsam abgekühlt	17	42	38,0
	11	35	
	8	37	
Elektrolyt-Eisen 880 °.			
abgeschreckt	2,1	132	163,6
	4,2	184	
	3,8	175	
langsam abgekühlt	2,0	103	107,7
	1,5	124	
	1,8	96	

Das aus der langsam gekühlten Schmelze entstandene Korn ist größer als das aus der abgeschreckten gebildete, nach der Rekristallisation kehrt sich aber diese Beziehung um.

Sägt man aus den langsam kristallisierten, noch nicht bearbeiteten Metallstücken Plättchen von 0,1 mm Dicke und löst die von Cd in einer 20%igen Ammoniumnitratlösung, die von Zn in einer 20%igen ammoniakalischen Ammonnitratlösung und die von Cu und Fe in 20%iger Ammoniumpersulfatlösung, so hinterbleiben Häutchen, welche unter dem Mikroskop eine deutlich wabige Struktur zeigen, in deren Zellen vor der Auflösung sich je ein Metallkorn befunden hatte. Die Rückstände der abgeschreckten Schmelzen zeigen die wabige Struktur nicht, sondern eine ganz regellose Verteilung der nicht gelösten Beimengungen.

Bei nichtmetallischen Stoffen ist vielfach nachgewiesen worden, daß bei langsamer Kristallisation die Kristallite freier von Beimengungen sich ausbilden als wie bei schneller.

Die sekundäre Rekristallisation.

Wenn nach der ersten Rekristallisation ein Metallstück einer geringen Deformation unterworfen und darauf erhitzt wird, so entsteht bei dieser sekundären Rekristallisation ein sehr viel größeres Korn als bei der ersten Rekristallisation¹⁾.

Der Grund dafür ist wohl folgender: die Kristallite, die bei der ersten Rekristallisation entstanden sind, haben bei ihrer Abküh-

¹⁾ G. MASING, Wissenschaftl. Veröff. aus dem Siemens-Konz. IV (1925), 230.

lung Gelegenheit gehabt, die in ihnen vorhandenen Beimengungen, die auch in den sogenannten reinsten Metallen immer noch vorhanden sind, an den Kristallitengrenzen abzulagern, wodurch das Kornwachstum bei der ersten Rekristallisation zum Stillstand kommt. Die Kristallite selbst sind dabei reiner geworden und können daher nach dem Zerreißen der Zwischenschichten bei einer Deformation des Metalles besser wachsen als bei der ersten Rekristallisation.

Die Korngrößen nach der ersten und der zweiten Rekristallisation sollten sich also umgekehrt verhalten wie die Übersättigungen an den die Zwischensubstanz bildenden Beimengungen nach der ersten und zweiten Rekristallisation.

Erhitzt man bei der ersten Rekristallisation bis dicht unter den Schmelzpunkt und schreckt dann das Metallstück ab, so sind die Kristallite an Beimengungen stark übersättigt. Es wird also bei einer geringen Deformation und nachfolgender Rekristallisation bei einer Temperatur unterhalb der ersten Rekristallisation das Korn nicht besonders groß werden können wegen der starken Übersättigung der Kristallite an den die Zwischensubstanz bildenden Beimengungen.

Läßt man aber nach der ersten Rekristallisation langsam abkühlen, so scheiden die Kristallite die gelösten Beimengungen in größeren Mengen aus. Wird nun das betreffende Metall wenig deformiert und auf eine Temperatur von 100° unter seinen Schmelzpunkt gebracht, dann sind die Bedingungen für ein stärkeres Wachstum der gereinigten Kristallite gegeben. Diese Vermutung wurde durch folgende Versuche bestätigt.

Es wurden Cd, Zn, Sn und Al untersucht, die drei ersten Stoffe waren reinste Kahlbaummetalle, während das Al 0,5% Fe, 0,8% Si und andere Beimengungen in geringerer Konzentration enthielt.

a) Die zweite Deformation bestand in einem Biegen der Plättchen.

Die Metalle wurden zu Streifen von 0,5 bis 0,8 mm Dicke ausgewalzt und zu Plättchen von 5 cm² Oberfläche zerschnitten. Darauf wurden sie im Wasserstoffstrom 1 Stunde lang bis 10° unter den Schmelzpunkt erhitzt. Drei Plättchen eines Metalles wurden dann in kaltem Wasser abgeschreckt und drei andere wurden im Ofen langsam (2 bis 3 Stunden) abgekühlt. Nach der ersten Rekristallisation wurde an einer mit Tusche bezeichneten Stelle die Kornzählung nach Korngrenzenätzung vorgenommen und die ausgezählte Stelle durch Biegen um einen Winkel von 30° und Zurückbiegen deformiert. Darauf

wurde das Plättchen 1 Stunde lang im Wasserstoffstrom 100° unter seinen Schmelzpunkt erhitzt und langsam abgekühlt. Nach erneuter Korngrenzenätzung hob sich der deformierte Streifen (0,5 mm breit) von seiner grobkörnigen Umgebung ab, deren Korngröße durch Zählung festgestellt wurde.

Kristallitenzahl nach der 1. Rekrist. pro mm ²	Kristallitenzahl nach der 2. Rekrist. pro mm ²		Behandlung der Plättchen nach der 1. Rekrist.
Cadmium. Temperatur der primären Rekristallisation 300°.			
11,5	10,1		
9,5	7,9	9,1	abgeschreckt
11,0	9,2		
11,2	3,2		
9,8	4,1	3,4	langsam abgekühlt
9,6	2,8		
Zinn. Temperatur der primären Rekristallisation 200°.			
16,7	15,9		
17,4	16,4	16,2	abgeschreckt
16,6	16,3		
6,2	2,4		
4,8	3,9	3,0	langsam abgekühlt
9,0	2,8		
Zink. Temperatur der primären Rekristallisation 400°.			
13,1	12,2		
8,9	8,3	9,3	abgeschreckt
7,2	7,5		
8,2	3,2		
8,6	2,9	3,2	langsam abgekühlt
9,8	3,6		
Aluminium. Temperatur der primären Rekristallisation 620°.			
17,8	16,1		
15,9	14,6	15,2	abgeschreckt
16,1	15,0		
13,0	6,8		
16,3	11,7	9,2	langsam abgekühlt
15,6	9,0		

Bei der Temperatur der ersten Rekristallisation schmilzt das Polyeutektikum und zieht sich um die Kristallite¹⁾. In diesem Zustand ist nach der sekundären Rekristallisation der abgeschreckten Proben das Korn beim Cd und beim Zn dreimal, beim Sn und beim Al zweimal so klein, als bei langsam gekühlten.

Wenn aber die erste Rekristallisation sich etwa 100° unterhalb des Schmelzpunktes vollzogen hat, und bei der zweiten Rekristalli-

¹⁾ TAMMANN u. HEINZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 147.

sation etwa 150° unterhalb des Schmelzpunktes erhitzt wird, so ist ein wesentlicher Unterschied in der Korngröße der abgeschreckten und der langsam abgekühlten Proben nicht vorhanden.

Mit wachsender Temperatur nimmt in der Nähe des Schmelzpunktes die Löslichkeit der Beimengungen sehr schnell zu, die Kristallite enthalten also in der Nähe des Schmelzpunktes mehr Beimengungen als bei tieferen Temperaturen, ferner nimmt die Ausscheidungsgeschwindigkeit der Beimengungen mit sinkender Temperatur schnell ab, daher ist der Unterschied im Gehalt an Beimengungen in den Kristalliten sehr viel geringer, wenn sie von einer tieferen Temperatur abgeschreckt oder langsam abgekühlt werden, als wenn dies von höherer Temperatur aus vorgenommen wird.

b) Die zweite Deformation bestand in einem Recken der Plättchen.

Die Versuche wurden mit Plättchen aus denselben Metallen genau wie oben beschrieben ausgeführt. Nur wurden sie vor der sekundären Rekristallisation um 20% ihrer Länge gereckt.

Kristallitenzahl nach der 1. Rekrist. pro mm ²	Kristallitenzahl nach der 2. Rekrist. pro mm ²	Behandlung der Plättchen nach der 1. Rekrist.
Cadmium. Temperatur der primären Rekristallisation 315°.		
18,2	11,1	abgeschreckt
15,5	14,3	
17,6	10,0	
12,5	8,2	langsam abgekühlt
18,5	7,5	
16,3	9,6	
Zinn. Temperatur der primären Rekristallisation 200°.		
9,2	16,2	abgeschreckt
11,5	17,4	
14,7	17,0	
18,3	13,6	langsam abgekühlt
14,6	12,2	
17,5	12,8	
Zink. Temperatur der primären Rekristallisation 400°.		
8,2	12,1	abgeschreckt
6,5	11,3	
8,9	11,8	
11,2	7,3	langsam abgekühlt
11,7	9,6	
9,8	8,5	

Kristallitenzahl nach der 1. Rekrist. pro mm ²	Kristallitenzahl nach der 2. Rekrist. pro mm ²	Behandlung der Plättchen nach der 1. Rekrist.
Aluminium. Temperatur der primären Rekristallisation 650°.		
25,2	9,5	abgeschreckt
22,6	10,4	
27,5	10,1	
18,3	6,8	langsam abgekühlt
19,9	7,2	
16,5	7,9	

Auch bei diesen Versuchen ist das Korn nach der sekundären Rekristallisation bei den vorher abgeschreckten Proben kleiner als bei den langsam abgekühlten, doch sind die Unterschiede nach dem 20%igen Recken geringer als nach dem Biegen.

c) Die sekundäre Rekristallisation in Abhängigkeit von der Glüh Temperatur.

Die Korngröße bei der sekundären Rekristallisation hängt außer von der Vorbehandlung, dem Reckgrad und der Glühzeit, noch von der Glüh Temperatur ab. Um diese Abhängigkeit noch genauer zu untersuchen, wurden um 80% gewalzte Metallplättchen 1 Stunde lang dicht unter den Schmelzpunkt erhitzt, langsam abgekühlt, geätzt und ausgezählt. Dann wurden sie um 35° hin und zurückgebogen, je ein Plättchen eine Stunde lang auf eine bestimmte Temperatur gebracht, langsam abgekühlt, geätzt und abermals ausgezählt.

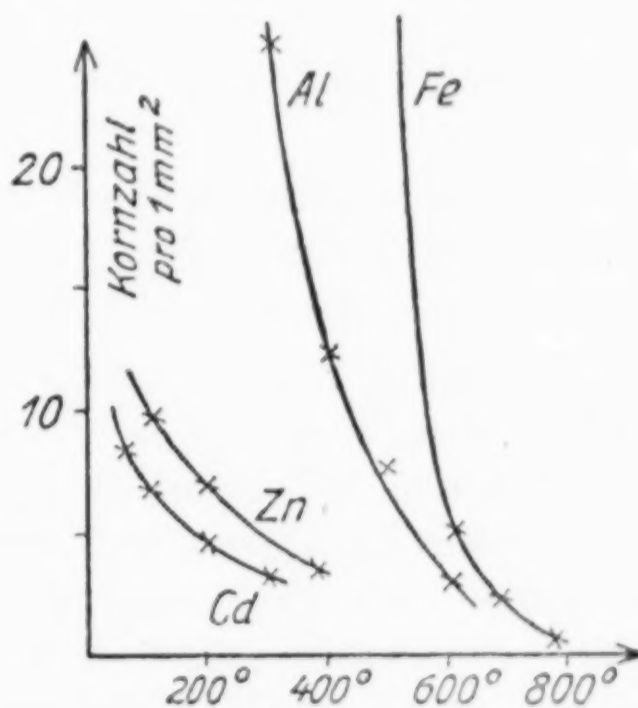


Fig. 13.

In Fig. 13 sind die mittleren Kornzahlen pro Quadratmillimeter in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur nach gleicher Erhitzungsdauer und Deformation bei der sekundären Rekristallisation wiedergegeben. Die Korngröße wächst mit steigender Temperatur erst schnell und späterhin langsamer. Wenn nur die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung die Korngröße bestimmen würde, so wäre zu erwarten, daß die Korngröße mit wachsender Temperatur

zuerst langsam und dann schnell anwüchse. Da aber erfahrungsgemäß nach gleichen Erhitzungszeiten die Korngröße bei hohen Temperaturen nur noch langsam zunimmt, so muß angenommen werden, daß bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes der Einfluß der Beimengungen sich besonders geltend macht. Nun ist bekannt, daß die Ausscheidungsgeschwindigkeit der Beimengungen mit der Temperatur erheblich zunimmt, dadurch wird das Kornwachstum um so stärker behindert, je höher die Temperatur ist.

Das Verhalten von Plättchen, die aus einem langsam kristallisierten Metall geschnitten waren, bei der Rekristallisation nach kleinen Reckgraden.

In einem rekristallisierten Metall findet man bekanntlich nach einer geringen (2 bis 5 %) Deformation und nachfolgendem Glühen ein abnorm großes Korn.¹⁾ Nach Deformation um etwa 10 % und nachfolgendem Glühen erreicht das Korn lange nicht mehr die abnorme Größe.

Als Grund für diese Erscheinung kann angenommen werden, daß nach geringer Deformation sich keine Keime bilden, während schon bei einer Deformation von 10 % sich Rekristallisationskeime in größerer Zahl bilden, wodurch die Korngröße stark abnimmt.

Die Rekristallisation von Plättchen, welche aus einem langsam kristallisierten Metall vorsichtig ausgeschnitten wurden, ist bisher nach geringer Deformation nicht untersucht worden.

Bei größter Vorsicht gelingt es, aus regulinischen Metallen mit der Laubsäge dünne Plättchen zu schneiden, in denen sich das Korn nach Erhitzen 50° unterhalb des Schmelzpunktes nicht merklich ändert, wenn die Zählung nach starkem Abätzen der Oberfläche vorgenommen wird. Reckt man ein solches Plättchen um 4 % und erhitzt es dann wieder auf eine Temperatur 50° unterhalb des Schmelzpunktes, so nimmt die Korngröße nicht merklich ab.

Walzt man aber ein Plättchen, und erhitzt es wie jene, reckt dann das Plättchen nochmals um 4,5 % und glüht es wieder, so bildet sich schon nach einer halben Stunde ein Riesenkorn aus.

¹⁾ CARPENTER u. ELAM, Journ. Inst. Metals 1920, II; MASING, Wissenschaftl. Veröff. aus dem Siemens-Konzern IV (1920), 230.

Aluminium.

Vorbehandlung des Metalles	Kornzahl pro mm ²	Kornzahl nach d. 2. Recken pro mm ²
Aus dem Regulus geschnitten	8,5	11,4
	10,2	9,3
	9,1	12,8
Primär rekristallisiert	12,2	Die Kristallite waren 5—10 mm ² groß
	17,5	
	13,8	

Das Korn des sekundär rekristallisierten Aluminiums ist etwa 120mal größer als das aus dem Regulus geschnittene. Nach der langsamen Kristallisation sind die einzelnen Kristallite von Zwischensubstanzschichten umgeben, welche nach der Auflösung des Metalls als Rückstände in wabiger Struktur deutlich sichtbar sind. Bei dieser Struktur der Zwischensubstanz tritt nach geringer Deformation eine Kornvergrößerung beim Erhitzen nicht ein. Vor der sekundären Rekristallisation ist die Zwischensubstanz gleichmäßig verteilt, die Kristallite können nur durch sehr dünne Schichten getrennt sein, die nach einer geringen Deformation schrumpfen, wodurch die Berührung der Kristallite stattfindet, welche zu einem starken Kornwachstum führt, das durch Bildung von Kristallitenkeimen nicht verringert wird.

Wenn aber die aus dem Regulus geschnittenen Plättchen und die primär rekristallisierten um 10% gereckt und 50° unterhalb des Schmelzpunktes erhitzt werden, so ist, wie in folgenden Tabellen zu sehen ist, ein Unterschied zwischen den aus regulinischen Metallen geschnittenen und den primär rekristallisierten nicht festzustellen.

Vorbehandlung des Metalles	Kornzahl pro mm ²	Kornzahl nach d. Recken um 10 ⁰ / ₀ pro mm ²	
Aluminium.			
Aus dem Regulus ge- schnitten	28,0	8,5	7,9
	32,6	7,8	
	27,1	7,4	
Primär rekristallisiert	65,2	9,5	8,9
	72,3	8,3	
	78,1	9,0	
Cadmium.			
Aus dem Regulus ge- schnitten	11,2	10,1	13,1
	10,1	15,3	
	10,8	14,6	
Primär rekristallisiert	57,2	16,5	14,0
	43,8	14,8	
	47,1	10,8	

Vorbehandlung des Metalles	Kornzahl pro mm ²	Kornzahl nach d. Recken um 10 ⁰ / ₀ pro mm ²	
	Zinn.		
Aus dem Regulus geschnitten	8,2	14,7	17,8
	7,6	19,6	
	9,8	19,1	
Primär rekristallisiert	17,3	21,4	19,1
	19,6	17,3	
	15,4	18,5	

Die Abweichungen der Korngrößen nach dem Recken um 10⁰/₀ liegen innerhalb der Meßgenauigkeit. Der Grund für diese Gleichheit ist wohl darin zu suchen, daß die Zahl der bei stärkerer Deformation sich bildenden Rekristallisationskeime in beiden Fällen dieselbe ist, jedenfalls viel größer als nach einem Recken von nur 4⁰/₀.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Januar 1930.

Ein neuer Typus von Fluoriden des 3-wertigen Mangans.

Von FILIP OLSSON.

Allgemeines.

Bei Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Manganit erhielt BERZELIUS¹⁾ ein Fluorid von 3-wertigem Mangan. Später stellte NICKLÈS²⁾ eine Verbindung dar, der er die Formel K_2MnF_6 zuschrieb. Indessen zeigte CHRISTENSEN³⁾, daß diese Formel unrichtig war und daß die Verbindung statt dessen ein Derivat des 3-wertigen Mangans war von der Formel $K_2MnF_5 \cdot H_2O$. MÜLLER und KOPPE⁴⁾ erhielten Fluoride vom soeben angegebenen Typus dadurch, daß sie Mangano-salze in fluorwasserstoffsaurer Lösung mit Permanganat oxydierten. Schließlich hat BELLUCCI⁵⁾ $K_2MnF_5 \cdot H_2O$ durch Einwirkung von festem KNO_2 auf $KMnO_4$ in fluorwasserstoffsaurer Lösung dargestellt.

Sämtliche bis jetzt dargestellten komplexen Fluoride sind Doppelsalze mit anderen Metallfluoriden von dem Typus $M_2MnF_5 \cdot nH_2O$, worin $M = K, Na, NH_4, \frac{1}{2} Zn, \frac{1}{2} Co$ und Ag sein kann. Indem man Chloride von organischen Basen anstatt Metallechloride verwendet, kann man, wie ich früher gezeigt habe⁶⁾, komplexe Mn(III)-chloride von verschiedenen Typen erhalten. Daher war es von Interesse, eine ähnliche Untersuchung über die Fluoride vorzunehmen. Hierbei zeigte es sich, daß, während $MnCl_3$ nur schwerlösliche Salze mit Pyridin, Chinolin und quartären Ammoniumbasen, MnF_3 schwerlösliche Verbindungen mit sowohl primären wie sekundären und quartären Aminen und außerdem mit Alkaloiden bildet. Sämtliche untersuchten organischen Basen gaben Verbindungen von dem Typus $MMnF_4 \cdot nH_2O$ ($M = \text{organische Base}$), welche also einen neuen Typus Mn(III)-fluoride repräsentieren.

¹⁾ BERZELIUS, Pogg. Ann. 1 (1824), 24.

²⁾ NICKLÈS, Compt. rend. 65 (1867), 107.

³⁾ CHRISTENSEN, Journ. prakt. Chem. [2] 35 (1887), 57, 161.

⁴⁾ MÜLLER u. KOPPE, Z. anorg. Chem. 68 (1910), 160.

⁵⁾ BELLUCCI, Chem. Zbl. 1920, I, 359.

⁶⁾ Diss. Upsala 1927.

Obgleich das Verhältnis M:organische Base in sehr weiten Grenzen variiert worden ist, ist es mir nur in einigen Fällen gelungen, Fluoride von anderer Zusammensetzung zu erhalten, nämlich M_2MnF_5 , entsprechend dem vorher mit Metallfluoriden erhaltenen Typus.

Alle hier beschriebenen Doppelfluoride sind aus Manganiacetat erhalten worden, das nach einer von CHRISTENSEN¹⁾ angegebenen Methode hergestellt worden ist, Fluorwasserstoffsäure und Fluorid von organischer Base.

Die Verbindungen sind schwach rot bis violett, also von derselben Farbe wie die Alkalisalze, was besonders hervorzuheben ist, da entsprechende Doppelchloride ganz verschiedene Farbe gegenüber Alkalimetallen und organischen Basen haben.

Die Fluoride von dem Typus $MMnF_4 \cdot nH_2O$ werden als nadel-förmige Kristalle erhalten, häufig zu besenförmigen Aggregaten geordnet, während die Verbindungen von dem Typus M_2MnF_5 in rhombischen Tafeln erhalten werden.

An der Luft sind die Verbindungen relativ beständig und erst nach längerer Zeit tritt eine Zersetzung ein. Hierbei zeigt sich, daß die Fluoride von Äthylendiamin und Guanidin bedeutend beständiger sind als die übrigen. Bei Erhitzung auf 100—110° tritt die Zersetzung ein, wobei die Substanzen dunkelbraune Farbe annehmen.

Werden die Doppelfluoride mit Wasser behandelt, so werden sie anfangs mit rotbrauner Farbe gelöst, doch wird die Lösung bald zerteilt, wobei als Primärprodukt $Mn(OH)_3$ ausgeschieden wird. Da aber die Lösung beim Fortschreiten der Hydrolyse saure Reaktion annimmt, tritt eine sekundäre Umwandlung ein, wobei eine vollständige Zersetzung in MnF_2 und ein Hydrat von 4-wertigem Mangan stattfindet. Bei einer großen Anzahl von Verbindungen ist das oben-erwähnte Verhältnis bei verschiedener Konzentration derart untersucht worden, daß der Mangangehalt in Fällung und Lösung bestimmt worden ist, und dabei hat es sich immer wieder erwiesen, daß beide gleiche Mengen enthalten.

Konzentrierte Salzsäure löst die Verbindungen mit brauner Farbe. Die Lösungen sind indessen nicht beständig, sondern werden allmählich unter Chlorentwicklung zersetzt. Bei Verdünnung mit Wasser geht die Farbe zuerst in Violett über, worauf sich die Lösung

¹⁾ CHRISTENSEN, Z. anorg. Chem. 27 (1901), 321.

allmählich entfärbt. Auch in verdünnter Schwefelsäure werden die Fluoride mit rotvioletter Farbe gelöst. Wenn man die Lösung erhitzt, wird MnO_2 ausgeschieden und die Lösung entfärbt, was auf der Bildung von Manganosalz beruht. Mit verdünnter Salpetersäure wird eine rotviolette Lösung erhalten, die beim Kochen MnO_2 ausscheidet. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine blauviolette Lösung.

Alkali und Ammoniak zersetzen die Doppelfluoride unter Ausscheidung von Mn(OH)_3 . Durch SO_2 und andere Reduktionsmittel wird Mangan zur 2-wertigen Stufe übergeführt.

Die Fluoride sind in Alkohol und Eisessig mit rotvioletter Farbe löslich. Diese Lösungen sind beständig, weshalb hier einige Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt worden sind, um zu sehen, wie die Löslichkeit mit der Natur der organischen Base variiert. Die oben-erwähnten Bestimmungen sind derart ausgeführt worden, daß man den Überschuß an Substanz mit dem betreffenden Lösungsmittel schüttelt und danach das Mangan in der gesättigten Lösung bestimmt.

Einige Werte, die Löslichkeit bei 20° betreffend, werden in nachstehender Tabelle angegeben:

Formel	Löslichkeit in g/100 cm ³ -Lösung	
	Alkohol	Eisessig
$\text{C}_5\text{H}_5\text{NHMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,729	3,926
$\text{C}_9\text{H}_7\text{NHMnF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,560	15,456
$(\text{CH}_3)_4\text{NMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,289	4,326
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,003	0,102
$\text{CNH}(\text{NH}_2)_2\text{HMnF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,029	0,449
$[\text{CNH}(\text{NH}_2)_2\text{H}]_2\text{MnF}_5$	0,013	0,053

Die Bestimmungen zeigen, daß alle untersuchten Verbindungen bedeutend schwerer löslich in Alkohol als in Eisessig sind. Weiter ist die Löslichkeit für Fluoride von dem Typus M_2MnF_5 geringer als für entsprechende Verbindungen von dem Typus MMnF_4 . Dagegen dürfte man nichts mit Bestimmtheit über die Änderung der Löslichkeit mit der Natur der organischen Base sagen können. In Alkohol scheint die Löslichkeit mit der Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes der organischen Base zu steigen.

In Äther sind diese Fluoride unlöslich und werden darum aus Eisessig bei Zusatz von Äther ausgefällt. Jedoch tritt hierbei eine partielle Zersetzung unter Reduktion ein, wobei die Substanzen eine hellere Farbe annehmen.

Was die Konstitution der Verbindungen betrifft, so können sie am besten als Anlagerungsverbindungen von MnF_3 mit Fluoriden von einwertigen organischen Basen aufgefaßt werden und sollen also nach WERNER's Systematik Tetra- bzw. Penta-fluoromanganat genannt werden.

Experimentelles.

Analysenmethoden: Zur Bestimmung von Mangan wurde mit SO_2 reduziert, wonach Mangan als Manganammoniumphosphat ausgefällt und als Pyrophosphat gewogen wurde. Chlor wurde nach vorhergehender Reduktion mit SO_2 als AgCl bestimmt und Stickstoff in gewöhnlicher Weise durch Verbrennung nach der Methode von DUMAS.

Zur Bestimmung der Valenz des Mangans wurde eine salzsaure Lösung von Jodkalium mit einer eingewogenen Menge Substanz versetzt, wobei für jedes Grammatom 3-wertigen Mangans ein Grammatom Jod nach folgender Formel entbunden wurde:



Nach einigem Umschütteln wurde das entbundene Jod mit Natriumthiosulfat titriert.

Die direkte jodometrische Bestimmung von dem Valenzstadium zeigt, daß diese Verbindungen ihrer Zusammensetzung gemäß Derivate von 3-wertigem Mangan sein müssen.

Darstellungsmethode: Zur Darstellung der Doppelfluoride von den obenerwähnten Typen wird kristallisiertes Manganiacetat in etwas mehr als berechneter Menge 40%iger Fluorwasserstoffsäure in einer Platinschale gelöst. Der hierbei erhaltenen braunen Lösung wurde nach dem Abkühlen das Fluorid einer organischen Base zugesetzt, die entweder durch Lösung der Base in Fluorwasserstoffsäure oder durch Umsetzung des Chlorids oder Jodids mit Silberfluorid erhalten worden ist. In der Regel tritt hierbei keine Fällung auf. Setzt man indessen absoluten Alkohol zu, so tritt Kristallisation, bisweilen fast unmittelbar, in gewissen Fällen erst nach einiger Zeit und bei starkem Abkühlen ein. Wenn die Substanz ausgeschieden worden ist, wird sie durch Asbest abgesaugt, mit etwas Fluorwasserstoffsäure gewaschen, zwischen Filtrierpapier gepreßt und dann an der Luft getrocknet. Das Trocknen kann nicht im gewöhnlichen Exsikkator vorgenommen werden, da die Fluoride dabei Fluorwasserstoff verlieren, was daraus hervorgeht, daß das Glas in dem Exsikkator

geätzt wird. Die Verbindungen sind darum in Filtrierpapier in paraffiniertem Wägefläschchen verwahrt worden.

Pyridiniumtetrafluoromanganat. $C_5H_5NHMnF_4 \cdot H_2O$.

3 g $Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ in 2 g 40%iger Fluorwasserstoffsäure wird mit einer konzentrierten Lösung von 2 g Pyridinhydrofluorid versetzt. Die klare Lösung gibt bei Zusatz von einigen Kubikzentimetern absolutem Alkohol fast unmittelbar eine kristallinische Fällung. Statt Alkohol kann man Eisessig als Fällungsmittel verwenden. Wenn man das Verhältnis organische Base: Mn variiert, wird dieselbe Verbindung erhalten.

Ber. für $C_5H_5NHMnF_4 \cdot H_2O$:	Gefunden:
Mn = 23,99%	24,24%
F = 33,19	32,83
N = 6,12	6,20
J nach (I) = 55,42	55,03

Chinoliniumtetrafluoromanganat. $C_9H_7NHMnF_4 \cdot 3H_2O$.

Versetzt man eine Lösung von 2,5 g $Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ in 2 g 40%iger Fluorwasserstoffsäure mit 2 g Chinolin in 1 g Fluorwasserstoffsäure, so kristallisiert bei Zusatz von 10–15 cm³ absolutem Alkohol und bei starkem Abkühlen nach einigen Stunden eine Verbindung von der obenerwähnten Zusammensetzung aus.

Dagegen wird in diesem Falle keine Fällung mit Eisessig erhalten, da dieses Salz darin sehr leicht löslich ist. Bei Änderung des Verhältnisses M:Mn wird immer dieselbe Substanz erhalten.

Ber. für $C_9H_7NHMnF_4 \cdot 3H_2O$:	Gefunden:
Mn = 17,44%	17,62%
F = 24,12	23,92
N = 4,45	4,57
J nach (I) = 40,29	39,96

Tetramethylammoniumtetrafluoromanganat. $(CH_3)_4NMnF_4 \cdot 2H_2O$.

Die Verbindung wurde aus fluorwasserstoffsäuren Lösungen von 3 g $Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ und 2 g Tetramethylammoniumfluorid nach Zusatz von absolutem Alkohol erhalten. Bei der Vermischung wird unmittelbar eine kristallinische Substanz ausgeschieden. Auch hier ist es mir bloß gelungen, einen einzigen Typus darzustellen.

Ber. für $(CH_3)_4NMnF_4 \cdot 2H_2O$:	Gefunden:
Mn = 22,79%	23,13%
F = 31,53	31,09
N = 5,81	5,73
J nach (I) = 52,65	52,38

Äthylendiaminiumpentafluoromanganat. $C_2H_4(NH_2)_2H_2MnF_5$.

2 g $Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ in 2 g Fluorwasserstoffsäure von angegebener Konzentration werden mit einer schwachsauren Lösung von 1,5 g Äthylendiamin in derselben Säure versetzt. Hierbei fängt sogleich die Ausscheidung von Kristallen an. Setzt man einige Kubikzentimeter absoluten Alkohols zu, so erfolgt die Ausfällung praktisch genommen vollständig, so daß die Lösung entfärbt wird. Ein anderer Typus konnte nicht erhalten werden.

Ber. für $C_2H_4(NH_2)_2H_2MnF_5$:	Gefunden:
Mn = 25,91%	26,09%
F = 44,81	44,55
N = 13,21	13,35
J nach (I) = 59,86	60,16

Guanidiniumtetrafluoromanganat. $CNH(NH_2)_2HMnF_4 \cdot 3H_2O$.

Bei Einwirkung von 6 g $Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ auf Fluorwasserstoffsäure wird eine braune Lösung erhalten, die mit einer Lösung von 1,0 g Guanidinhydrofluorid in Fluorwasserstoffsäure versetzt wird. Bei Zusatz von absolutem Alkohol wird allmählich eine Substanz von obenerwähnter Zusammensetzung ausgefällt. Um ein reines Produkt zu erhalten, darf das Verhältnis Guanidin : Mn nicht größer als 0,6 sein. Dieselbe Verbindung wird gebildet, wenn man Eisessig anstatt absoluten Alkohols verwendet.

Ber. für $CNH(NH_2)_2HMnF_4 \cdot 3H_2O$:	Gefunden:
Mn = 22,42%	22,33%
F = 31,01	30,85
N = 17,15	17,05
J nach (I) = 51,79	51,56

Guanidiniumpentafluoromanganat $[CNH(NH_2)_2H]_2MnF_5$.

Das Präparat wird aus fluorwasserstoffsäuren Lösungen von 2 g $Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ und 5 g Guanidinhydrofluorid bei Zusatz von einigen Kubikzentimetern absoluten Alkohols erhalten. Die braune Lösung wird fast vollständig entfärbt. Die Bedingung für die Bildung der Verbindung ist, daß das Verhältnis Guanidin:Mn größer als 3 ist.

Ber. für $[CNH(NH_2)_2H]_2MnF_5$:	Gefunden:
Mn = 20,34%	20,23%
F = 35,17	35,03
N = 31,12	30,91
J nach (I) = 46,99	46,63

Dimethylaminiumtetrafluoromanganat. $(CH_3)_2NHHMnF_4 \cdot 2H_2O$.

Aus einer fluorwasserstoffsäuren Lösung von 2,5 g $Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ und 1,5 g Dimethylaminhydrofluorid kristallisiert allmählich

nach Zusatz von absolutem Alkohol obenerwähnte Verbindung aus. Dieselbe Substanz wird erhalten, wenn Manganifluorid oder Dimethylaminhydrofluorid im Überschuß zur Anwendung gelangt.

Ber. für $(\text{CH}_3)_2\text{NHHMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
Mn = 25,79%	26,05%
F = 35,68	35,04
N = 6,58	6,76
J nach (I) = 59,58	59,25

Diäthylaminiumtetrafluoromanganat. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NHHMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Die Verbindung wird auf dieselbe Weise wie die vorhergehende aus 3 g $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 3 g Diäthylaminhydrofluorid dargestellt. Man muß jedoch hier immer Diäthylaminhydrofluorid im Überschuß zur Verwendung bringen, da andernfalls unreine Produkte erhalten werden.

Ber. für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NHHMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
Mn = 22,79%	22,71%
F = 31,53	31,34
N = 5,81	5,74
J nach (I) = 52,65	52,33

Äthylaminiumtetrafluoromanganat. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{HMnF}_4$.

Zur Darstellung der Verbindung werden 10 g $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 1 g Äthylaminhydrofluorid in 40%iger Fluorwasserstoffsäure gelöst. Nach Zusatz von absolutem Alkohol kristallisiert allmählich eine rote Substanz aus. Zur Erzielung reiner Produkte muß das Verhältnis Mn:Äthylamin größer als 9 sein.

Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{HMnF}_4$:	Gefunden:
Mn = 31,03%	31,41%
F = 42,94	42,74
N = 7,91	7,84
J nach (I) = 71,71	71,38

Äthylaminiumpentafluoromanganat. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{H})_2\text{MnF}_5$.

Zu einer Lösung von 3 g $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 5 g Fluorwasserstoffsäure wird eine schwachsaure Lösung von 4 g Äthylaminhydrofluorid zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit 20–30 cm³ Alkohol versetzt, wobei obenerwähnte Verbindung ausfällt. Um eine reine Substanz zu erhalten, muß immer ein Überschuß an Äthylaminhydrofluorid verwendet werden.

Ber. für $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{H})_2\text{MnF}_5$:	Gefunden:
Mn = 22,69%	22,86%
F = 39,24	39,02
N = 11,57	11,47
J nach (I) = 52,43	52,12

Propylaminiumtetrafluoromanganat. $C_3H_7NH_2HMnF_4 \cdot H_2O$.

Zur Darstellung werden 3 g $Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ und 2 g Propylaminhydrofluorid in 40%iger Fluorwasserstoffsäure gelöst, wonach die Lösungen gemischt werden und Alkohol zugesetzt wird, wobei die Verbindung nach einigen Stunden auskristallisiert. Trotz Variation von MnF_3 - und der Propylaminhydrofluoridkonzentration konnte nur dieser Typus erhalten werden.

Ber. für $C_3H_7NH_2HMnF_4 \cdot H_2O$:	Gefunden:
Mn = 26,28%	26,43%
F = 36,36	36,18
N = 6,70	6,79
J nach (I) = 60,72	60,66

Auch mit Fluoriden von anderen organischen Basen, wie Tetrapropylamin, Tetraäthylamin, Triäthylamin, Triäthylsulfin und Collidin sind Versuche gemacht worden, um Doppelsalze zu erhalten, ohne daß es in irgendeinem Falle gelungen ist, einheitliche Produkte zu isolieren.

Zusammenfassung.

Manganifluorid gibt mit Fluoriden von organischen Basen zwei Typen Doppelfluoride, nämlich $MMnF_4 \cdot nH_2O$ und M_2MnF_5 . Der letztere Typus ist mit den vorher erhaltenen Alkalimanganifluoriden analog, während der erstere einen neuen Typus repräsentiert, welcher bei organischen Basen unzweifelhaft vorherrschend ist. Die Verbindungen beider Serien haben rote Farbe, zeigen aber sowohl in Alkohol als auch in Eisessig ganz verschiedene Löslichkeit. Übrigens sind diese Fluoride bedeutend beständiger als die entsprechenden Doppelchloride von 3-wertigem Mangan.

Stockholm, Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule, Januar 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Januar 1930.

Das Gleichgewicht im quaternären System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$.

Von I. GERASSIMOW.

Mit 10 Figuren im Text.

I. Einleitung.

Ammoniumbichromat wird durch doppelte Umsetzung



dargestellt. Die große Differenz zwischen den Temperaturkoeffizienten der Löslichkeiten der entstehenden 2 Salze ermöglicht es, dieselben durch wiederholte Abdampfung und Kristallisation leicht zu trennen und auf diesem Wege Ammoniumbichromat mit großer Ausbeute zu gewinnen. Um die dabei auftretenden Erscheinungen aufzuklären, wurde eine Untersuchung des Gleichgewichtes im quaternären System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$ ausgeführt. Die nötigen Bichromatsalze wurden synthetisch durch Neutralisation von chemisch reinem Chromtrioxyd mit der entsprechenden Alkalimenge bereitet. Chromtrioxyd wurde nach der Methode von ZETTNOW¹⁾ in dem Zentrallaboratorium des Instituts für reine chemische Reagenzien dargestellt. Die Chloride NaCl und NH_4Cl wurden in Form der käuflichen Präparate (chemisch-rein) gebraucht.

2. System $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$.

Von den vier binären Systemen, die Teile des zu untersuchenden Systems bilden, sind die vorliegenden Daten nur für eines (nämlich $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$) ungenügend. Ich habe in der Literatur nur 3 Werte für die Löslichkeit des Ammoniumbichromats gefunden.

Löslichkeit bei 16° 23,88 g in 100 g Lösung²⁾

,, „ 25° 28,63 „ „ 100 „ „²⁾

,, „ 30° 47,17 „ „ 100 „ Wasser.³⁾

¹⁾ ZETTNOW, Pogg. Ann. 143 (1871), 468; A. RAKOWSKY, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 60 (1928), 13.

²⁾ MOLES GANSALES, An. Soc. espan. Fis. Quim. 21, 204; Chem. Zentr. 1923. III. 127.

³⁾ SCHREINEMAKERS, Z. phys. Chem. 55 (1906), 71.

Die Löslichkeit des Ammoniumbichromats wurde von mir von 0—100° ermittelt. Bei 0° wurde der Versuch im Eisthermostat, bei 20—60° im gewöhnlichen OSTWALD'schen Thermostat ausgeführt, und 80 und 100° im Dampfbad des Äthylalkohols und entsprechend des Wassers. Die Bestimmung erfolgte in einem Apparat, der von MEYERHOFFER und SAUNDERS¹⁾ benutzt wurde und aus einem Rohr besteht, in welchem das Umrühren durch eine Glasschraube bewirkt wird. Die Proben wurden mittels einer Pipette entnommen, an deren unterem Ende ein Rohr mit Glaswollpfropfen angesetzt wurde. Schon bei 60° wurde die Entnahme der Proben durch rasche Kristallisation der gesättigten Lösung erschwert, bei höheren Temperaturen erwies es sich als nötig, die Pipette mit Asbestwolle zu umhüllen und vor der Entnahme der Probe bis zu der Temperatur des Thermostaten zu erwärmen. In den Proben wurde $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ jodometrisch und NH_4 durch Destillation in Schwefelsäure bestimmt.

Das Umrühren dauerte von 3 bis zu 7 Stunden; die Einstellung des Gleichgewichtes wurde als erzielt angesehen, wenn die Analysen zweier Proben, die in einem Abstand von 2 Stunden nacheinander entnommen waren, zusammenfielen. Bei einzelnen Versuchen wurde das Gleichgewicht von zwei Seiten erreicht; erstens durch Umrühren des festen Salzes mit Wasser, zweitens durch Kühlung einer bei höherer Temperatur gesättigten Lösung. Das Thermometer wurde mit einem Normalthermometer des LUGININ'schen Laboratoriums an der I. Staatlichen Universität zu Moskau verglichen. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die Größen sind für ganze Grade graphisch interpoliert.

Tabelle 1.
Löslichkeit von $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

t°	Gleichgewicht von oben (Gramm Salz in 100 g Wasser)	t°	Gleichgewicht von unten (Gramm Salz in 100 g Wasser)
0	18,40	0	18,13
20	36,0	20	35,3
30	46,7	30	46,4
40	58,7	40	58,4
50	71,5	50	71,3
60	86,0	60	86,0
75		75	108,6
80		80	115,0
100		100	155,6

Es ist leicht zu sehen, daß für die meisten Temperaturen das Gleichgewicht „von oben“ und „von unten“ nicht ganz dasselbe ist.

¹⁾ MEYERHOFFER u. SAUNDERS, Z. phys. Chem. 28 (1899), 464.

Die Vermutung, daß die Ursache im Ausfallen aus übersättigten Lösungen eines äußerst feinen kristallinen Pulvers, das eine höhere Löslichkeit besitzt, besteht, wurde nach geeigneten Versuchen verlassen. Man darf wohl behaupten, daß bei Konzentrationen, die nahe an der Sättigungsgrenze liegen, das Gleichgewicht sehr langsam erreicht wird.

Bei Temperaturen bis 80° wurde kein merklicher Zerfall des Dichromats beobachtet. Die Bestimmungen des $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ und NH_4^+ fielen zusammen. Bei 100° erreicht die Differenz 1%; sie kann als Resultat eines langsamen Zerfalles gedeutet werden und wurde auch früher von mir beobachtet¹⁾.

Die Löslichkeitskurve des Ammoniumdichromats ist in der Fig. 1 gegeben. Die Angaben anderer Forscher stimmen mit meiner Kurve in befriedigender Weise überein.

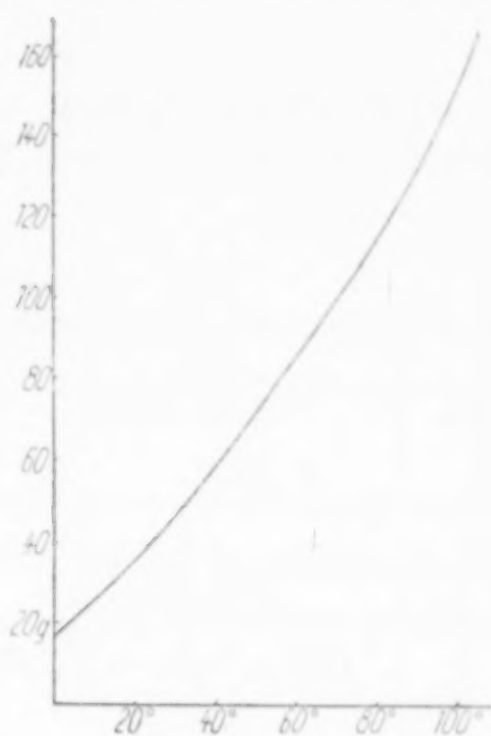


Fig. 1.

3. Ternäre Systeme.

Keines von den vier in Frage kommenden ternären Systemen ist für unsere Zwecke genügend erforscht. Es wurden die Löslichkeitsisothermen 0 , 20 , 50 und 75° für alle vier Systeme in der oben angegebenen Weise erhalten. Für höhere Temperaturen erwies sich die beschriebene Apparatur als unzutreffend, infolge der früher erwähnten Schwierigkeiten. Es war auch für unsere praktischen Ziele von geringem Wert, die Temperaturen höher als die vom Wasserbade zu untersuchen. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ und NH_4^+ wurden wie früher, Cl^- gravimetrisch als AgCl bestimmt. Für Temperaturmessungen dienten die Thermometer mit Pässe Nr. 69256 und 69261 von der Thüringischen Landesanstalt für Maße und Gewichte.

Es wurde besondere Aufmerksamkeit darauf gerichtet, die binären Punkte, in welchen die Lösung mit 2 Salzen gesättigt ist, von beiden Seiten zu erreichen und dabei übereinstimmende Resultate zu erzielen. Die festen Stoffe wurden als Regel nicht analysiert, da in der Literatur sowie auch in den von mir erhaltenen Isothermen keine Andeutungen auf Bildung von Doppelsalzen zu finden waren. Auch

¹⁾ GERASSIMOW, Arbeiten des Inst. für reine Reagenzien, Heft 6, 1927.

das Hydrat des Natriumchlorids (bis 0,15°) und das Anhydrit des Natriumbichromats (von 83° aufwärts beständig) würden nicht auftreten.

System $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$.

Für dieses System liegen keine früheren Angaben vor. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.
 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$.

Nr.	Feste Phase	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		$(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_2$	
		Gramm in 100 g Lösung	Mol in 1000 Mol Wasser	Gramm in 100 g Lösung	Mol in 1000 Mol Wasser
0°					
1	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	15,37	12,98	—	—
2	"	3,58	3,168	15,52	30,14
3	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NH}_4\text{Cl}$	0,956	0,917	24,43	51,45
4	"	0,941	0,905	24,41	51,40
5	NH_4Cl	—	—	22,9	50,01
20° (19,8°)					
1	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	26,23	25,305	—	—
2	"	19,54	18,315	4,219	9,338
3	"	14,362	13,293	8,414	18,35
4	"	8,687	8,147	15,10	33,50
5	"	7,489	7,118	17,31	38,76
6	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NH}_4\text{Cl}$	1,967	1,968	26,61	62,74
7	"	1,961	1,961	26,59	62,66
8	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1,940	1,942	26,69	62,90
9	"	—	—	—	—
50°					
1	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	42,03	51,82	—	—
2	"	32,66	38,17	6,195	17,06
3	"	32,06	37,29	6,463	17,71
4	"	25,82	29,43	11,48	30,82
5	"	25,13	28,55	11,96	32,00
6	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NH}_4\text{Cl}$	5,771	6,545	31,22	83,42
7	NH_4Cl	—	—	33,5	84,86
75°					
1	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	52,13	97,99	—	—
2	"	50,15	74,69	1,86	6,570
3	"	47,36	71,89	2,59	7,991
4	"	39,84	56,10	9,41	31,21
5	"	31,45	43,36	16,68	54,09
6	"	17,21	22,29	25,77	84,19
7	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NH}_4\text{Cl}$	11,406	14,707	33,17	100,75
8	NH_4Cl	2,984	3,544	36,84	103,1
9	"	1,619	9,921	37,43	104,6
10	"	—	—	38,64	106,03

Für die graphische Darstellung der ternären Systeme wurden die molaren Konzentrationen auf 1000 Mol Wasser berechnet und als

Diagramme dargestellt, die als Teile des LÖWENHERZ'schen Diagrammes für quaternäre Systeme behandelt werden können. Das System $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$ ist in Fig. 2 wiedergegeben. Besonderes Interesse bietet die Wölbung im mittleren Teil der Isotherme 75° , die als ein Anzeichen von Komplexbildung in Lösungen mit höheren Konzentrationen beider Salze ausgedeutet werden kann.

System $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$.

Auch dieses System ist bisher unerforscht geblieben. Doppelsalze sind unbekannt. (Vgl. Tabelle 3 und Fig. 3.) Bei hohen Konzentrationen von $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ werden leicht übersättigte Lösungen desselben gebildet,

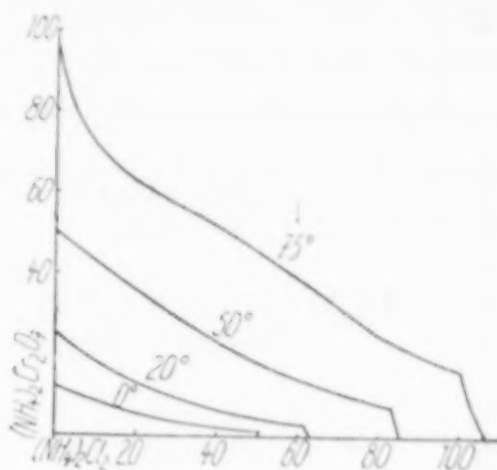


Fig. 2.

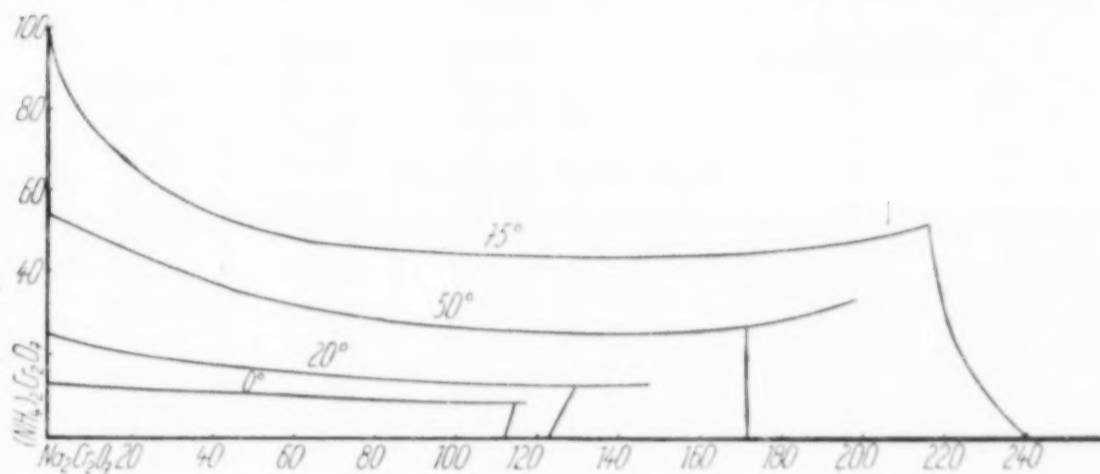


Fig. 3.

(wie z. B. Nr. 4 bei 0° , Nr. 3 bei 20° , Nr. 4 bei 50°) infolge der hohen Zähigkeit dieser Lösungen, welche auch bei Anwesenheit der festen Phase dauernde Übersättigung hervorrufen kann. Doppelsalze fehlen.

Tabelle 3.
 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$.

Nr.	Feste Phase	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	
		Gramm in 100 g Lösung	Mol in 1000 Mol Wasser	Gramm in 100 g Lösung	Mol in 1000 Mol Wasser
0°					
1	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	15,37	12,98	—	—
2	„	6,79	10,36	46,38	68,11
3	„	5,09	10,04	49,30	74,33
4	„	4,705	9,783	61,68	123,4
5	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,248	8,415	59,66	113,5
6	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	62,0	112,2

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Nr.	Feste Phase	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	
		Gramm in 100 g Lösung	Mol in 1000 Mol Wasser	Gramm in 100 g Lösung	Mol in 1000 Mol Wasser
20 ⁰					
1	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	26,23	25,305	—	—
2	„	15,41	18,61	25,42	29,55
3	„	6,269	14,93	58,13	151,0
4	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,179	13,53	61,38	129,3
5	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	65,20	128,8
50 ⁰					
1	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	42,03	51,82	—	—
2	„	19,55	31,96	36,74	57,80
3	„	12,61	27,33	54,41	113,47
4	„	10,86	33,91	66,25	199,0
5	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9,467	25,54	64,06	116,35
6	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9,228	24,81	64,19	116,07
7	„	—	—	71,3	170,8
75 ⁰					
1	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	52,13	97,99	—	—
2	„	46,82	71,83	6,602	9,747
3	„	37,79	58,47	18,10	28,22
4	„	31,89	53,41	25,44	41,00
5	„	28,82	50,46	30,36	51,14
6	„	25,57	47,39	35,87	63,96
7	„	24,92	46,77	36,99	66,79
8	„	20,21	44,09	43,03	98,71
9	„	16,405	44,53	57,27	149,6
10	„	16,02	46,21	59,21	164,4
11	„	16,05	47,02	59,28	168,0
12	„	15,20	45,90	60,74	181,9
13	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14,94	51,60	64,66	216,1
14	„	14,91	52,19	64,66	217,6
15	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,225	3,823	76,43	234,9
16	„	—	—	77,7	239,6

Die Frage über die Existenz der Mischkristalle ist vermittle der Diagramme für die flüssige Phase nicht zu beantworten. Reine Salze sind nicht isomorph. Isodimorphismus kann durch Analyse der festen Phase in Lösungen der beiden Salze bestätigt werden. Die durchgeführten Analysen weisen auf das mögliche Vorhandensein von Mischkristallen in dem schmalen Bereich von 1—2% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, was dem $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ beigemischt ist. Die Frage ist unaufgeklärt geblieben.

System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — NaCl — H_2O .

Dieses System wurde eingehend als Teil des Systems der doppelten Umsetzung $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — KCl — H_2O von ROBERTSON¹⁾ untersucht; es

¹⁾ ROBERTSON, Journ. Soc. chem. Ind. (1924), Transact. 43, 334.

wurden Isothermen für 25, 50 und 100° erhalten. Für meine Arbeit waren nur die Angaben für 50° von Wert, jedoch wurde infolge wenig befriedigender Übereinstimmung seiner Resultate mit einer Kurve auch diese Isotherme untersucht. Die von mir gefundenen Größen schwanken nicht weniger, überhaupt sind die Kurven dieses Systems weit weniger zuverlässig, als die aller anderen. Manche Versuche sind ganz weggelassen. Die zuverlässigsten sind in Tabelle 4 zusammengestellt. (Vgl. auch Fig. 4.)

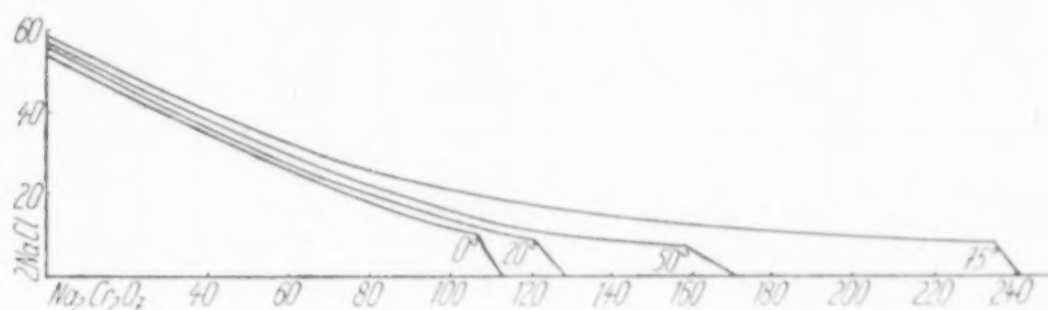


Fig. 4.

Tabelle 4.

 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--NaCl--H}_2\text{O}$.

Nr.	Feste Phase	Na ₂ Cr ₂ O ₇		Na ₂ Cl ₂	
		Gramm Salz in 100 g Lös.	Mol in 1000 Mol Wasser	Gramm in 100 g Lösung	Mol in 1000 Mo Wasser
0°					
1	Na ₂ Cr ₂ O ₇ · 2H ₂ O	62,0	112,2	—	—
2	Na ₂ Cr ₂ O ₇ · 2H ₂ O + NaCl	58,69	104,1	2,494	9,922
3	NaCl	50,81	80,54	5,813	20,65
4	„	4,102	3,942	24,35	52,44
5	„	—	—	26,00	54,14
20°					
1	Na ₂ Cr ₂ O ₇ · 2H ₂ O	65,20	128,8	—	—
2	Na ₂ Cr ₂ O ₇ · 2H ₂ O + NaCl	62,50	120,2	1,74	7,31
3	NaCl	59,82	109,1	2,459	10,02
4	„	57,42	100,2	3,436	13,53
5	„	38,43	51,69	10,45	31,49
6	„	—	—	26,43	55,35
50°					
1	Na ₂ Cr ₂ O ₇ · 2H ₂ O	71,3	170,8	—	—
2	Na ₂ Cr ₂ O ₇ · 2H ₂ O + NaCl	68,79	157,67	1,213	6,231
3	NaCl	68,22	152,70	1,061	5,267
4	„	33,12	41,10	11,47	31,89
5	„	32,46	39,99	11,73	32,40
6	„	21,48	24,02	17,02	41,76
7	„	7,089	7,021	23,56	52,34
8	„	—	—	26,91	56,73

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Nr.	Feste Phase	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		Na_2Cl_2	
		Gramm Salz in 100 g Lös.	Mol in 1000 Mol Wasser	Gramm in 100 g Lösung	Mol in 1000 Mol Wasser
75°					
1	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	77,7	239,6	—	—
2	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$	76,18	232,1	1,248	8,520
3	NaCl	74,14	209,1	1,471	9,323
4	„	73,90	205,2	1,417	8,846
5	„	71,52	182,4	1,519	8,887
6	„	70,62	174,4	1,531	8,470
7	„	63,76	131,8	2,948	13,78
8	„	63,50	130,1	2,987	13,54
9	„	41,96	59,20	9,303	29,41
10	„	41,46	57,77	9,193	28,70
11	„	26,64	31,75	15,66	41,82
12	„	9,004	9,138	23,24	52,85
13	„	4,937	4,825	24,87	54,47
14	„	—	—	27,45	58,30

System $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$.

Für das letzte System liegen die Angaben am reichsten vor, leider nur für Temperaturen von 50° abwärts. FEDOTIEFF¹⁾ unter-

Tabelle 5.

System $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$.

Nr.	Feste Phase	(NH ₄) ₂ Cl ₂		Na ₂ Cl ₂	
		Gramm in 100 g Lösung	Mol in 1000 Mol Wasser	Gramm in 100 g Lösung	Mol in 1000 Mol Wasser
0°					
1	NH ₄ Cl	22,9	50,01	—	—
2	NH ₄ Cl + NaCl	10,26	24,69	19,78	43,57
3	NaCl	—	—	26,00	54,14
20°					
1	NH ₄ Cl	27,245	63,02	—	—
2	„	21,61	51,39	7,587	16,51
3	NH ₄ Cl + NaCl	14,78	36,74	17,49	39,79
4	„	14,78	36,78	17,56	39,99
5	NaCl	5,826	13,75	22,82	49,29
6	„	—	—	26,43	55,35
50°					
1	NH ₄ Cl	33,5	84,86	—	—
2	NH ₄ Cl + NaCl	22,5	59,79	14,26	34,74
3	„	22,34	59,48	14,33	34,93
4	NaCl	—	—	26,91	56,73
75°					
1	NH ₄ Cl	38,64	106,03	—	—
2	NH ₄ Cl + NaCl	28,39	82,35	13,57	36,03
3	NaCl	—	—	27,45	58,30

¹⁾ FEDOTIEFF, Z. phys. Chem. 49 (1904), 162.

suchte dieses System als einen Teil des quaternären Systems $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3\text{--NaCl--H}_2\text{O}$ und ermittelte Isothermen für 0° , 15° , 30° , 45° . Er arbeitete unter Kohlendioxyd von 1 Atm. Druck, doch ist dieser Umstand für unser System von Chloriden von kaum merkbarem Einfluß. TOPORESCU¹⁾ ermittelte für dasselbe System Iso-

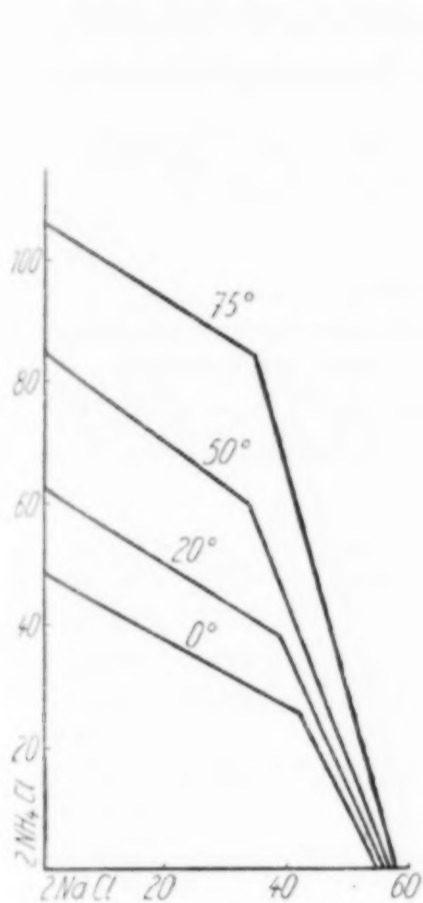


Fig. 5.

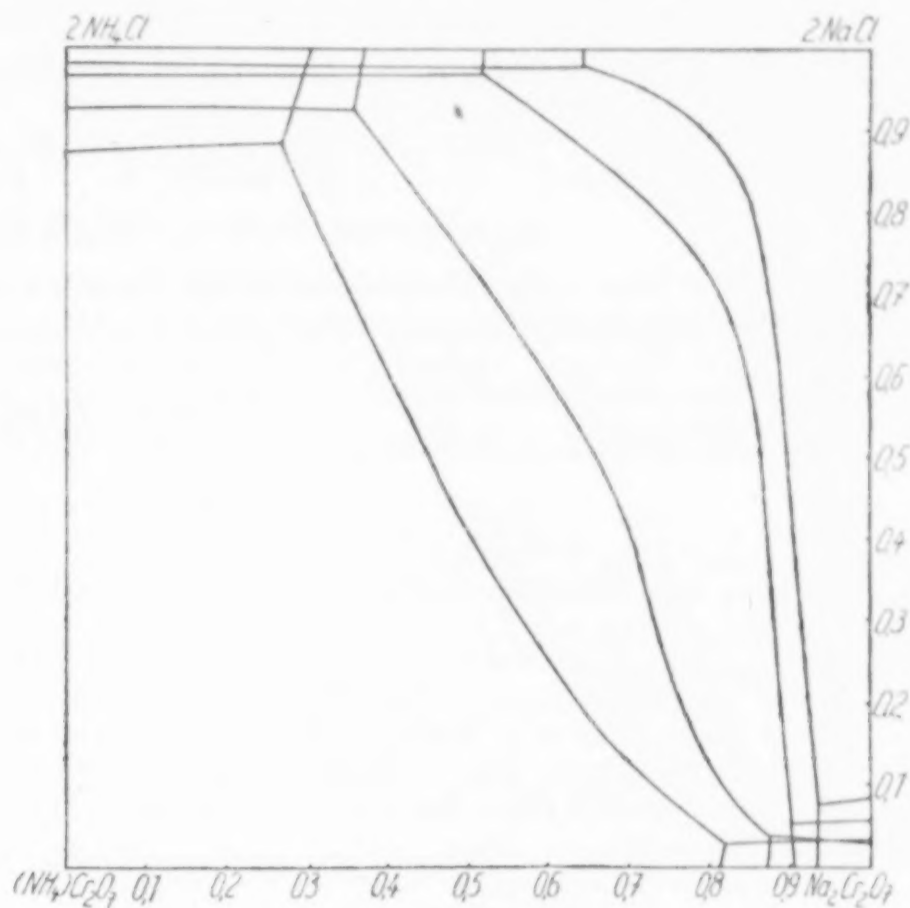


Fig. 6.

thermen für 35° und 50° , MONDAIN-MONVAL²⁾ in seiner Untersuchung der Doppelumsetzung $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{--NaCl--H}_2\text{O}$

erhielt die Isothermen 0° und 15° . Die Zahlen dieser Autoren unterscheiden sich merklich, was mich zur Wiederholung der Messungen nötigte. Die Versuche FEDOTIEFF's bei 15° sowie auch meine Messungen bei 20° zeigten, daß die Kurven dieser Systeme sehr nahe Gerade sind; so begnügte ich mich für andere Temperaturen mit der Ermittlung der binären Punkte. Der binäre Punkt für 0° ist mit dem FEDOTIEFF'schen zusammengefallen; der für 50° weicht etwas von dem MONDAIN-MONVAL'schen Punkt ab. (Vgl. Tabelle 5 und Fig. 5.)

4. System von vier Komponenten.

Die systematische Untersuchung der doppelten Umsetzung wurde durch die erwähnte Arbeit von ROBERTSON, wie auch durch die

¹⁾ TOPORESCU, Compt. rend. 174 (1922), 870; 175, 268.

²⁾ MONDAIN-MONVAL, Compt. rend. 174 (1922), 1013, 175, 102.

Resultate für ternäre Systeme merklich erleichtert; man konnte sich aus der Analogie mit dem verwandten System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--KCl--H}_2\text{O}$ ein ungefähres Bild des Gleichgewichtsdiagrammes nach JÄNECKE machen. Da keine Doppelsalze zu erwarten waren, so mußte das Diagramm aus 4 Feldern bestehen, die für NH_4Cl und $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ klein sein sollten. Das stabile Paar für alle Temperaturen ist $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--NaCl}$, invariante Systeme sind in diesem Temperaturintervall

Tabelle 6.

System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$.

A. Einige Punkte der ternären Systeme.

Nr.	Feste Phase	g-Ionen auf 1 Mol Salzgemisch				
		2NH ₄	2Na''	Cr ₂ O ₇ ''	2Cl'	H ₂ O
0°						
1	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	1,000	—	1,000	—	77,05
2	Na ₂ Cr ₂ O ₇ 2 H ₂ O	—	1,000	1,000	—	8,913
3	NH ₄ Cl	1,000	—	—	1,000	19,10
4	NaCl	—	1,000	—	1,000	18,47
5	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + NH ₄ Cl	1,000	—	0,0172	0,9828	19,12
6	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + Na ₂ Cr ₂ O ₇ 2 aq	0,0690	0,9310	1,000	—	8,200
7	Na ₂ Cr ₂ O ₇ 2 aq + NaCl	—	1,000	0,9128	0,0872	8,779
8	NH ₄ Cl + NaCl	0,3615	0,6385	—	1,000	14,65
20°						
1	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	1,000	—	1,000	—	39,34
2	Na ₂ Cr ₂ O ₇ 2 aq	—	1,000	1,000	—	8,052
3	NH ₄ Cl	1,000	—	—	1,000	15,87
4	NaCl	—	1,000	—	1,000	18,06
5	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + NH ₄ Cl	1,000	—	0,0304	0,9696	18,06
6	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + Na ₂ Cr ₂ O ₇ 2 aq	0,0948	0,9032	1,000	—	7,000
7	Na ₂ Cr ₂ O ₇ 2 aq + NaCl	—	1,000	0,9414	0,0586	7,833
8	NH ₄ Cl + NaCl	0,5200	0,4800	—	1,000	13,07
50°						
1	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	1,000	—	1,000	—	19,30
2	Na ₂ Cr ₂ O ₇ 2 aq	—	1,000	1,000	—	5,854
3	NH ₄ Cl	1,000	—	—	1,000	11,78
4	NaCl	—	1,000	—	1,000	17,63
5	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + NH ₄ Cl	1,000	—	0,0727	0,9273	11,115
6	„	0,1331	0,8669	1,000	—	5,238
7	Na ₂ Cr ₂ O ₇ 2 aq + NaCl	—	1,000	0,9620	0,0380	6,101
8	NH ₄ Cl + NaCl	0,6329	0,3671	—	1,000	10,59
75°						
1	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	1,000	—	1,000	—	10,285
2	Na ₂ Cr ₂ O ₇ 2 aq	—	1,000	1,000	—	4,174
3	NH ₄ Cl	1,000	—	—	1,000	9,431
4	NaCl	—	1,000	—	1,000	17,25
5	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + NH ₄ Cl	1,000	—	0,1274	0,8726	8,661
6	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + Na ₂ Cr ₂ O ₇ 2 aq	0,1935	0,8065	1,000	—	3,737
7	Na ₂ Cr ₂ O ₇ 2 aq + NaCl	—	1,000	0,9646	0,0354	4,157
8	NH ₄ Cl + NaCl	0,6956	0,3044	—	1,000	8,446

Tabelle 6 (Fortsetzung).
B. Quaternäre Systeme.

Z	Feste Phase	g-Salz auf 100 g Lös.			g-Ionen auf 1 Mol Salzgemisch				
		(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	NaCl	$\frac{\text{NH}_4\text{Cl}}{(\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}$	2 NH ₄	2 Na'	Cr ₂ O ₇ ''	2 Cl'	H ₂ O
0°									
NH ₄ Cl									
9	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + NH ₄ Cl	0,8588	2,985	20,615	0,8848	0,1152	0,0154	0,9846	18,92
10	„	1,269	19,49	10,232	0,3765	0,6235	0,0188	0,9812	14,33
11	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + NH ₄ Cl + NaCl	1,020	19,93	9,93	0,3621	0,6379	0,0151	0,9849	14,34
12	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + NaCl	9,778	23,27	—	0,1631	0,8369	0,1631	0,8369	15,62
Na ₂ Cr ₂ O ₇									
13	„	8,889	22,22	2,64	0,1498	0,8502	0,1926	0,8074	15,62
14	„	6,757	16,88	14,30	0,1184	0,8816	0,3602	0,6398	15,27
15	„	4,580	5,029	45,88	0,0769	0,9231	0,8180	0,1820	10,46
16	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + Na ₂ Cr ₂ O ₇ 2 aq + NaCl	4,830	2,336	55,98	0,0758	0,9247	0,9129	0,0871	8,119
17	Na ₂ Cr ₂ O ₇ 2 aq + NaCl	4,220	2,383	56,55	0,0653	0,9347	0,9180	0,0820	8,082
20°									
NH ₄ Cl									
9	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + NH ₄ Cl + NaCl	2,03	17,79	14,05	0,4769	0,5231	0,0238	0,9762	9,777
10	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + NaCl	11,18	21,55	3,708	0,2974	0,7026	0,1652	0,8348	11,334
11	„	15,905	24,64	—	0,2303	0,7697	0,2303	0,7697	12,047
12	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	20,57	11,25	—	0,4587	0,5413	0,4587	0,5413	21,29
Na ₂ Cr ₂ O ₇									
13	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O + NaCl	12,39	22,53	11,67	0,1684	0,8316	0,3245	0,6755	10,39
14	„	6,97	9,37	53,93	0,1080	0,8920	0,7570	0,2432	4,313
15	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + NaCl + Na ₂ Cr ₂ O ₇ 2 aq	0,55	1,772	59,05	0,0960	0,9039	0,9438	0,0560	6,693
50°									
NH ₄ Cl									
9	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + NH ₄ Cl	5,414	2,23	29,54	0,9398	0,0602	0,0678	0,9322	11,01
10	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + NH ₄ Cl + NaCl	5,860	13,749	20,36	0,6481	0,3519	0,0702	0,9298	10,09
11	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + NaCl	26,765	18,895	—	0,3965	0,6035	0,3965	0,6035	11,264
Na ₂ Cr ₂ O ₇									
12	„	17,12	8,935	33,59	0,2515	0,7485	0,7170	0,2830	8,218
13	„	16,315	7,772	36,525	0,2417	0,7583	0,7534	0,2466	8,295
14	„	16,01	6,777	34,81	0,2268	0,7732	0,7659	0,2341	10,30
15	„	15,43	5,90	42,02	0,2238	0,7762	0,8129	0,1871	5,025
16	„	14,71	5,075	42,22	0,1881	0,8119	0,8678	0,1322	7,355
17	„	12,84	3,961	49,25	0,1562	0,8438	0,8749	0,1251	7,059
18	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + NaCl	11,36	2,257	59,54	0,1562	0,8438	0,9331	0,0669	5,318
19	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + NaCl + Na ₂ Cr ₂ O ₇ 2 aq	10,635	1,821	64,16	0,1401	0,8599	0,9483	0,0517	4,387
75°									
NH ₄ Cl									
9	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + NH ₄ Cl	10,49	10,90	24,47	0,7435	0,2565	0,1145	0,8855	8,268
10	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + NH ₄ Cl + NaCl	10,53	11,64	24,39	0,7303	0,2697	0,1131	0,8869	8,221
11	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + NaCl	38,05	16,04	—	0,5238	0,4762	0,5238	0,4762	8,845
Na ₂ Cr ₂ O ₇									
12	„	31,66	11,94	13,40	0,4504	0,5496	0,6337	0,3663	8,559
13	„	27,54	8,463	23,87	0,4006	0,5994	0,7346	0,2654	8,186
14	„	24,21	6,688	32,26	0,3475	0,6525	0,7930	0,2070	7,399
15	„	16,43	2,163	55,94	0,2194	0,7806	0,9377	0,0623	4,757
16	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + NaCl + Na ₂ Cr ₂ O ₇ 2 aq	15,07	1,338	63,87	0,1898	0,8102	0,9637	0,0363	3,475
17	NaCl + Na ₂ Cr ₂ O ₇ 2 aq	11,62	1,161	68,09	0,1469	0,8541	0,9686	0,0314	3,361
18	„	0,859	1,364	75,43	0,0112	0,9888	0,9615	0,0385	4,094

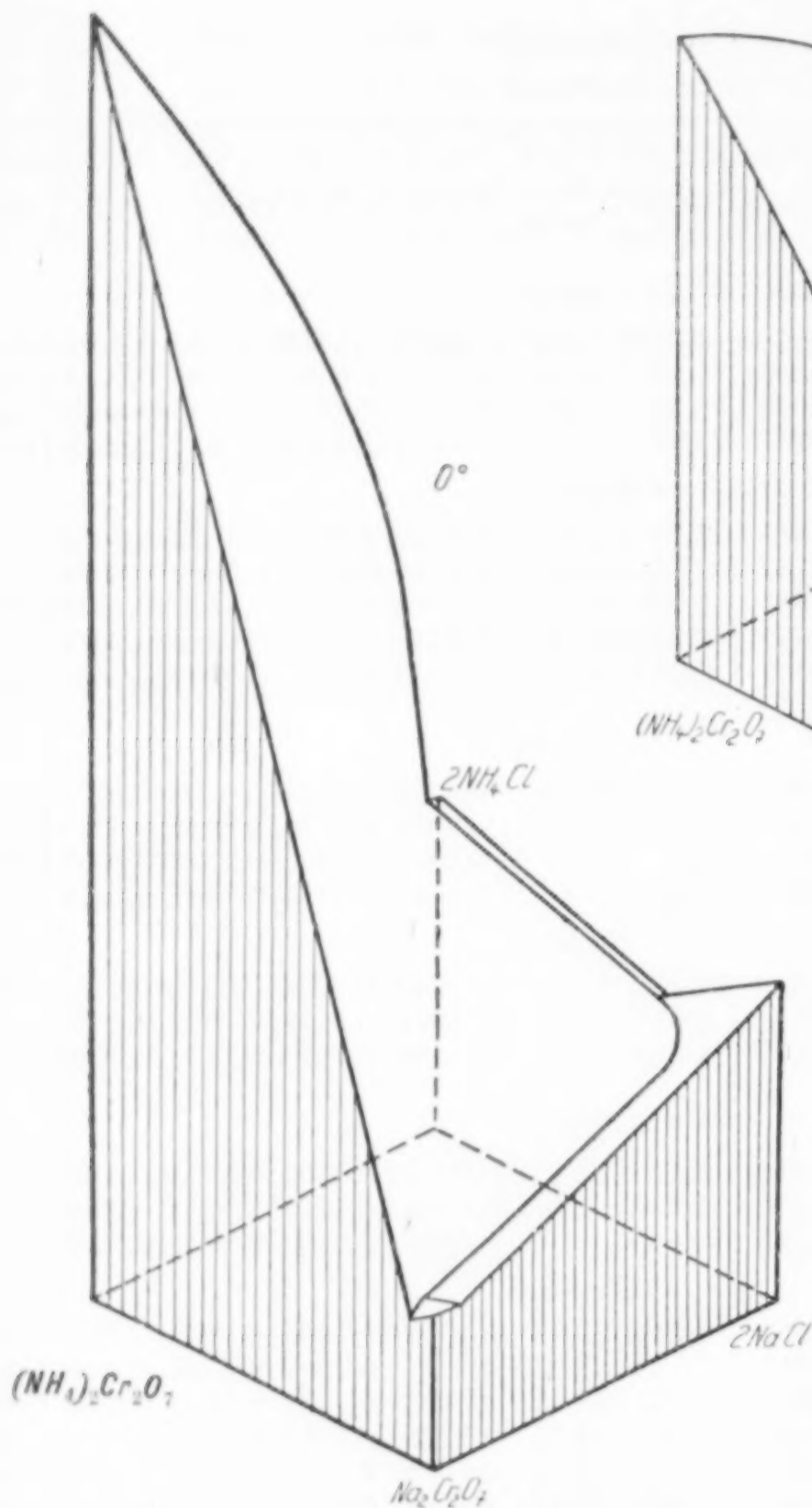


Fig. 7.

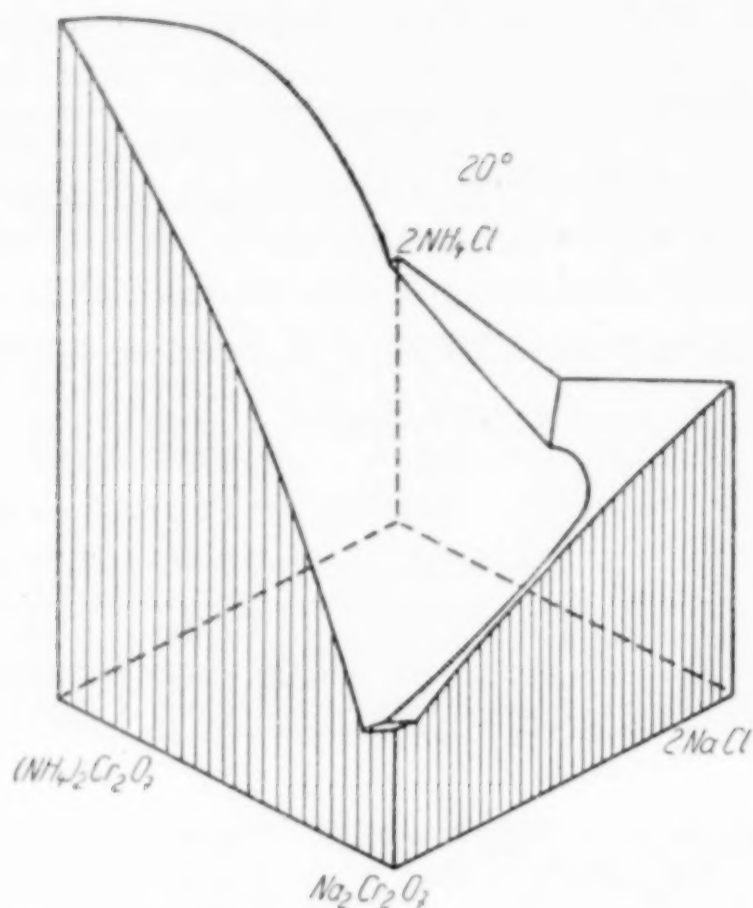


Fig. 8.

nicht zu erwarten. Es wurden also bei jeder Temperatur zwei dreifache Punkte gesucht (jeder von 2 Seiten) und besonders die Isotherme $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--NaCl}$ erforscht. Die Resultate sind in Tabelle 4 zusammengebracht. Die Projektion der Jäneckediagramme auf die Ebene $M=0$ (M = Wassergehalt auf 1 Mol Salzmenge) ist in Fig. 6, die räumliche Isotherme der Systeme der doppelten Umsetzung in Fig. 7—10 angegeben.

Mit Hilfe der Diagramme VI wurde es möglich, verschiedene Variationen der Methodik bei der Darstellung des Ammonium-

bichromats anzudeuten und dabei die möglichen Ausbeuten auszurechnen. Die Methode der Berechnung ist von ROBERTSON an-

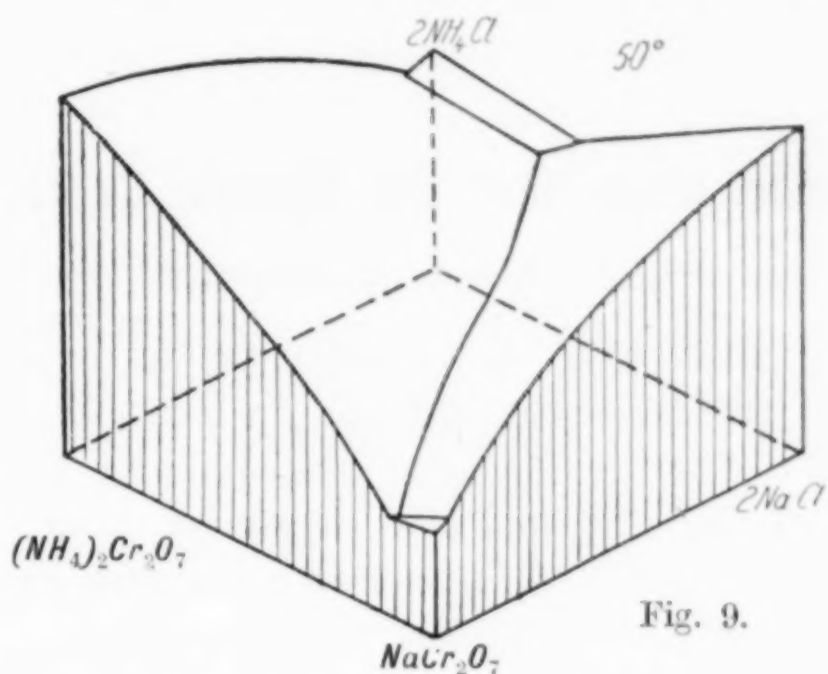


Fig. 9.

gegeben. Nach dem Mischen der gesättigten Lösungen von $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und NaCl beträgt die Ausbeute an $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bei 0° 64,8%, bei 20° — 45,9%.

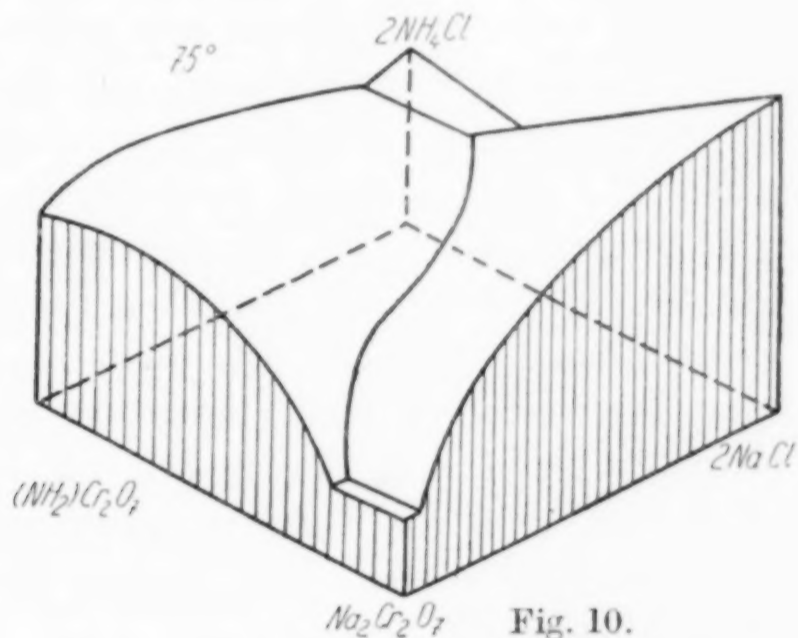


Fig. 10.

Ich möchte auch an dieser Stelle meinem Lehrer Professor Dr. RAKOWSKY meinen innigsten Dank aussprechen; dem Assistenten D. TARASSENKOFF danke ich herzlich für manchen Rat und manche Hilfe.

Moskau, Laboratorium für anorganische Chemie, I. Staatsuniversität. November 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. November 1929.

Bemerkungen über das System Cu-Zn.¹⁾

Von C. H. JOHANSSON.

In einer Arbeit über das System Cu-Zn haben RUER und KREMERS die Umwandlung der β -Phase im festen Zustand studiert. Besonders auf Grund ihrer genauen Bestimmungen der spezifischen Wärme im Umwandlungsgebiet sind sie zu der Ansicht gekommen, daß die Umwandlung sich nicht in einer homogenen Phase abspielen kann. Dem entgegen soll folgendes bemerkt werden.

1. Eine Übereinstimmung zwischen dieser Umwandlung und der magnetischen Umwandlung der ferromagnetischen Stoffe ist nach RUER und KREMERS²⁾ insofern nicht vorhanden, als bei β -Messing das Auftreten fremder Energiearten entsprechend der Magnetisierung und Entmagnetisierung nicht nachgewiesen sein sollte. Indessen ist durch die Arbeit von MATSUDA³⁾ wohl bekannt, daß die Umwandlung im β -Messing mit einem anomalen Zuwachs in der thermischen Ausdehnung verbunden ist. Diese anomale Ausdehnung innerhalb des Umwandlungsgebietes muß mit einem Energieverbrauch verknüpft sein, welcher mit dem in den ferromagnetischen Stoffen wegen der magnetischen Umwandlung äquivalent ist, denn in beiden Fällen ist der Wärmeeffekt von einer anomalen Änderung der potentiellen Gitterenergie bedingt. Wenn man diesen Teil der Umwandlungsenergie ausschalten will, muß die Temperaturabhängigkeit von C_v und nicht die von C_p studiert werden. Eine Aussage über die Ursache der Ausdehnung ist dabei nicht nötig.

Die genaue Berechnung von C_v gemäß

$$C_v = C_p - \frac{q \cdot \alpha^2 \cdot V}{\kappa} T,$$

(C_p wahre Atomwärme bei konstantem Drucke, C_v bei konstantem Volumen, α linearer Ausdehnungskoeffizient, κ kubische Kompressibilität, V Atomvolumen)

¹⁾ R. RUER u. H. KREMERS, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 193.

²⁾ RUER u. KREMERS, l. c., S. 214.

³⁾ T. MATSUDA, Science Rep. Tohoku 11 (1922), 223.

ist wegen mangelnder Kenntnis der Kompressibilität nicht möglich. Wahrscheinlich verändert sich auch diese Größe anormal innerhalb des Umwandlungsgebietes. Es ist doch von Interesse, festzustellen, daß die α - T -Kurve von derselben Form ist wie die C_p - T -Kurve, mit einem immer steileren Anstieg bis auf die kritische Temperatur, wo die Kurve schroff hinunterfällt, um bei höherer Temperatur ziemlich konstant zu werden.

2. Da diese Umwandlung, die mit großen Anomalien in verschiedenen physikalischen Eigenschaften verbunden ist, eine Ursache haben muß, die weder mikroskopisch noch röntgenographisch merkbare Veränderungen veranlaßt, untersuchte der Verfasser¹⁾, ob sie von Atomrotation bedingt sein könne. Ein Vergleich zwischen den erwarteten und gefundenen Effekten zeigte, daß die gemachte Annahme plausibel war. Auch die jetzt vorliegende Arbeit von RUER und KREMERS scheint damit gut vereinbar. Demgemäß²⁾ ist unterhalb der kritischen Temperatur die große Anomalie der wahren spezifischen Wärme (bei konstantem Drucke) hauptsächlich durch die Veränderung der potentiellen Gitterenergie veranlaßt. Nur ein geringer Teil der Zunahme in der spezifischen Wärme ist dadurch bedingt, daß die Zinkatome eine Rotationsenergie bekommen. Dieser Teil wächst wie gewöhnlich, wenn neue Freiheitsgrade einsetzen, allmählich ohne Maximum und Diskontinuität. Im Gegensatz zum vorigen Anteil, dessen anomaler Teil bei der kritischen Temperatur verschwindet, soll oberhalb dieses Punktes der letzteren ein verbleibender anomaler Zuschuß zur Atomwärme entsprechend die Rotationsfreiheitsgrade der Zinkatome geben³⁾. Bei 47,4 Atomprozent Zn trägt dieses Glied, zwei Rotationsfreiheitsgrade vorausgesetzt, mit $0,474 \cdot 1,98 = 0,94$ Calorien pro Grammatom und Grad zu der spezifischen Wärme bei, wenn man mit einem mittleren Atomgewicht von 64,4 rechnet. RUER und KREMERS finden bei 200° C, wo die Umwandlung noch wenig bemerkbar ist, $C_p = 6,45$, und oberhalb 473° C, wo die Umwandlung nach dieser Auffassung

¹⁾ C. H. JOHANSSON, Ann. d. Phys. 84 (1928), 976. Leider sind mehrere Fehler in diese Arbeit hineingekommen. Sie sind aber für den ausgeführten Vergleich ohne Bedeutung. Es ist die Absicht des Verfassers, dieselben in Verbindung mit einer experimentellen Untersuchung näher zu erörtern.

²⁾ C. H. JOHANSSON, l. c., S. 986.

³⁾ Für die magnetische Umwandlung im Nickel hat E. M. BAUER, Journ. Phys. et Rad. 10 (1929), 345, im Anschluß an eine gleichartige Diskussion der Atomwärmekurve des Nickels von P. WEISS, Compt. rend. 187 (1928), 12, die Hypothese von der Atomrotation aufgenommen.

abgeschlossen ist, gleich 7,66. Die Differenz zwischen 0,94 und $7,66 - 6,45 = 1,21$ dürfte zum Teil dadurch bedingt sein, daß beim Übergang von C_p in C_v der Abzug bei der höheren Temperatur größer ist als bei der niedrigen, und zum Teil auch dadurch, daß eine kleine Vergrößerung in C_v gemäß der Theorie von BORN und BRODY¹⁾ vorhanden ist.

¹⁾ M. BORN u. E. BRODY, Z. Physik 6 (1921), 132.

*Stockholm; Physikalisches Institut der Technischen Hochschule,
Januar 1930.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Januar 1930.

Studien über potentiometrische Reduktometrie. I.**Bestimmung von Selen, Tellur und Gold.**

VON KIN'ICHI SOMEYA.

Mit 7 Figuren im Text.

I. Einleitung.

Die potentiometrische Bestimmung von Metallen und Metalloiden ist bereits häufig bearbeitet worden. In den meisten Fällen, insbesondere bei der Bestimmung von Metallen, sind für diesen Zweck verhältnismäßig starke Reduktionsreagenzien, wie Titanochlorid, Titanosulfat, Chromchlorür¹⁾ oder Zinnchlorür²⁾ als Titriermittel verwendet worden, und es gibt viel weniger Fälle, wo ein Reagens, wie Jodkalium³⁾ u. a. verwendet wurde. In der Tat ist bei der Bestimmung von Metallen oder Metalloiden die Methode am allgemeinsten und am weitesten angewendet, sie durch ein starkes Reduktionsmittel zum Metall oder zur Verbindung von einer niedrigeren Oxydationsstufe zu reduzieren. Man kann wohl sagen, daß, je stärker das verwendete Reduktionsmittel ist, desto größer seine Verwendungsmöglichkeit ist. Nun sind solche Reduktionsmittel gegen Luft mehr oder weniger unstabil, so daß man, um sie vor Luftoxydation zu schützen, gezwungen ist, eine besondere Apparatur zu verwenden. Andererseits gibt es einige Metalle und Metalloide, die sich durch verhältnismäßig schwache Reduktionsmittel leicht in die niedrigere Oxydationsstufe reduzieren lassen, und in gewissen Fällen läßt sich das entsprechende Element gut volumetrisch bestimmen. Ein Beispiel dafür bietet die Bestimmung von Cerisalz durch direkte Titration

¹⁾ TH. F. BUEHRER u. E. SCHUPP jr., Journ. Ind. Eng. Chem. 18 (1926), 121; E. ZINTL u. G. RIENÄCKER, Z. anorg. u. allg. Chem. 161 (1927), 374, 385; E. ZINTL, G. RIENÄCKER u. F. SCHLOFFER, Z. anorg. u. allg. Chem. 168 (1927), 97; H. B. BRINZINGER u. W. SCHIEFERDECKER, Z. anal. Chem. 78 (1927), 110.

²⁾ E. MÜLLER u. J. GÖRNE, Z. anal. Chem. 73 (1928), 394; E. MÜLLER u. R. BENNEWITZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 179 (1929), 113.

³⁾ I. M. KOLTHOFF u. N. H. FURMAN, Potentiometric Titrations (1926), JOHN WILEY & SONS, 195 usw.

mittels Jodkalium¹⁾. Dieses Titirermittel hat nur schwache Reduktionswirkung und ist gegen Luft sehr beständig, so daß man den ganzen Versuch, mit Ausnahme einiger besonderer Fälle, an der Luft in einem offenen Gefäß ausführen kann. Man findet unter den Metallen und Metalloiden, die man schon durch starke Reduktionsmittel mit Erfolg titrimetrisch bestimmen konnte, einige, die, wie das bereits erwähnte Cerisalz, durch viel schwächere Reduktionsmittel hätte reduziert werden können. Deshalb nahm Verfasser direkte potentiometrische Bestimmungen solcher Elemente durch ein schwaches, luftbeständiges Reduktionsreagens, wie Jodkalium oder Natriumthiosulfat, als Titriermittel vor. Ein augenscheinlicher Vorteil dieser Methode besteht in der Luftbeständigkeit des Titriermittels und der daraus sich ergebenden Einfachheit der Apparatur; ein Nachteil wäre, daß sie nur beschränkte Anwendungsmöglichkeiten besitzt. Es kann aber gezeigt werden, daß wenigstens bei den vom Verfasser untersuchten Fällen seine Methode in bezug auf Einfachheit einen Vorteil vor den bisherigen Methoden besitzt und außerdem an Genauigkeit ihnen nicht nachsteht, sondern in einigen Fällen ihnen überlegen ist.

II. Titration von seleniger Säure mit Jodkalium.

Die potentiometrische Selenbestimmung ist zuerst von H. H. WILLARD und F. FENWICK²⁾ mit Titanosulfat als Titriermittel und mit Hilfe eines von ihnen erfundenen bimetallischen Elektrodensystems ausgeführt worden. Nach ihren Resultaten ist die Reduktion bei Zimmertemperatur vollständig, wenn die Lösung 40% Salzsäure allein oder mit der Säure 5—10 cm³ konz. Schwefelsäure je 100 cm³ der anfänglichen Gesamtlösung enthält; bei kleinerer Azidität ist das Resultat nicht gut. Die Lösung muß stets mit Natriumchlorid gesättigt sein, weil dadurch das Sichabsetzen des ausgeschiedenen metallischen Selens gefördert wird und es einen besseren Endpunkt gibt. Durch Arbeiten bei Zimmertemperatur läßt sich dem Selenverlust, der bei höherer Temperatur wohl kaum zu vermeiden ist, gut vorbeugen. Die Titration wird stets in Kohlendioxydatmosphäre ausgeführt. In diesem Falle ist der Titer um etwa 0,08 cm³ größer (er variiert zwischen 0,02—0,08 cm³), was bei der Berechnung in Betracht gezogen werden muß. Sie fanden auch, daß Tellur, mag sich auch sein Endpunktcharakteristikum wesent-

¹⁾ H. H. WILLARD u. PHILENA YOUNG, Journ. Amer. Chem. Soc. 50 (1928), 1369.

²⁾ H. H. WILLARD u. F. FENWICK, Journ. Amer. Chem. Soc. 45 (1923), 933.

lich ändern, den Titer in keiner Weise beeinflußt. Sie untersuchten weiter den Einfluß von Eisenzusatz bei dieser Titration und fanden, überraschenderweise, daß der Titer des Eisen-Selengemisches gleich dem von Selen allein ist. Bei Gegenwart von Kupfer wird das Selen erst selektiv reduziert, so daß sie Selen und Kupfer durch eine einzige Titration bestimmen konnten.

O. TOMICEK¹⁾ prüfte die oben beschriebene Methode für Selenbestimmung unter Anwendung eines gewöhnlichen monometallischen Elektrodensystems mit Titanochlorid als Titriermittel nach. Er fand, in Gegensatz zu WILLARD und FENWICK, daß bei Zimmertemperatur die Reduktion der selenigen Säure nicht schnell vor sich geht; man muß bei 50—60° arbeiten, damit sie leidlich schnell erfolgt. Außerdem fand er, daß bei obiger Temperatur auch der Selenverlust infolge Verflüchtigung unwesentlich ist. Im Einklang mit WILLARD und FENWICK konnte auch er die günstige Wirkung von Natriumchloridzusatz für das Erkennen des Endpunktes konstatieren. Durch Zusatz von Seignettesalz läßt sich ein gutes Resultat selbst mit niedrigerer Acidität erhalten. Seine Versuchsdaten zeigen, daß der in seinem Falle unter günstigen Versuchsbedingungen erhaltene Titanochloridtiter mit dem theoretischen gut übereinstimmt, so daß keine Korrektur zum Titer erforderlich ist. Er untersuchte auch den Einfluß des Eisenzusatzes bei dieser Titration und fand, daß es, im Gegensatz zu WILLARD und FENWICK, zwei verschiedene Potentialsprünge gibt, einen dem Selen und einen dem Eisen entsprechenden. Bei Kupferzusatz erhielt er auch ein dem von WILLARD und FENWICK widersprechendes Resultat, nämlich, daß Kupfer und Selen durch Titantrichlorid gleichzeitig reduziert werden; es gelang ihm also nicht, diese beiden Elemente durch eine einzige Titration zu bestimmen.

Wir werden nun kurz die bisherigen Untersuchungen über die verschiedenen Selenbestimmungsmethoden betrachten, durch die die Reaktion zur Bestimmung von Selen so ausgewertet wird, daß selenige Säure durch überschüssiges Jodkalium zum Metalle reduziert wird. PEIRCE²⁾ war der erste, der eine solche Untersuchung vornahm, indem er die salzsaure Lösung der selenigen Säure mit überschüssigem Jodkalium kochte und das ausgeschiedene metallische Selen nach Filtrieren und gutem Waschen gravimetrisch bestimmte. Das er-

¹⁾ G. TOMICEK, Rec. Tran. Chim. Pays-Bas 43 (1924), 793.

²⁾ PEIRCE, Z. anorg. Chem. 12 (1896), 409.

haltene Resultat war aber stets zu hoch. MUTHMANN und SCHÄFER¹⁾ arbeiteten eine Methode aus, durch die das unter Zusatz überschüssigen Jodkaliums freigewordene Jod mit Thiosulfat titriert und das Selen indirekt aus dem Thiosulfattiter berechnet wurde. Er fand aber stets einen zu kleinen Wert für Selen. Außerdem erschwerte das gleichzeitig ausgeschiedene schwarze Selen das sichere Erkennen des Endpunktes sehr. GOOCH und REYNOLDS²⁾ fanden, daß das Resultat nicht besser wird, wenn man das Selen vor der Titration filtriert, oder wenn man vor dem Filtrieren einen kleinen Überschuß von Thiosulfat dem Reaktionsgemisch zusetzt, so daß der Jod-Thiosulfatreaktion hinreichend Zeit gegeben wird. Nach ihrem Resultat beträgt der Fehler bei 0,2 g SeO_2 etwa 0,0005 g, er liegt also innerhalb der Versuchsfehler, während er bei 0,5 g SeO_2 , 0,038 g (etwa 7,6%) groß wird. Ein ähnliches Resultat erhielt J. T. NORTON³⁾. Er meinte, daß die Ursache dieses Fehlers darin liegt, daß bei Zimmertemperatur und unter seinen Versuchsbedingungen, bei denen die titrierte Lösung ziemlich starke Azidität besaß, die Reduktion durch Jodkalium bei Gegenwart des freigewordenen Jods nicht vollständig vor sich geht, so daß durch Verwendung eines größeren Überschusses von Jodkalium die Reduktion vollständiger erfolgen würde. Er zeigte in der Tat, daß bei Verwendung von 3–10 g Jodkalium für 0,048–0,2 g SeO_2 das erhaltene Resultat etwas besser wird⁴⁾. Aber auch in seinem Falle, wenn 0,26 g SeO_2 angewandt wird, beträgt der Fehler 0,028 g. Außerdem war sein Resultat, mit Ausnahme eines einzigen Falles, stets zu klein. Er scheint auch zuzugeben, daß diese Methode bei verhältnismäßig großer Menge von SeO_2 mit Schwierigkeiten verbunden ist. Neuerdings zeigte SHIBATA⁵⁾, daß die Schwierigkeit des obenerwähnten Endpunkterkennens durch Verwendung von Benzol usw. statt Stärke als Indikator gut behoben werden kann. Sein Resultat aber war wieder zu klein; er selbst bemerkte, daß seine Erfahrung mit der von GOOCH und REYNOLDS⁶⁾ in Einklang stehe. Nach meinen später zu erwähnenden eigenen Experimenten und nach den Untersuchungen von SCHOTT, SWIFT und JOST⁷⁾ scheint es zweifelhaft,

¹⁾ MUTHMANN u. SCHÄFER, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **26** (1893), 1015.

²⁾ GOOCH u. REYNOLDS, Z. anorg. Chem. **10** (1895), 2419.

³⁾ J. T. NORTON, Z. anorg. Chem. **20** (1899), 228.

⁴⁾ J. T. NORTON, Z. anorg. Chem. **20** (1899), 228.

⁵⁾ SHIBATA, Journ. Jap. Chem. Soc. **47** (1927), 200.

⁶⁾ GOOCH u. REYNOLDS, Z. anorg. Chem. **10** (1895), 249.

⁷⁾ H. F. SCHOTT, E. H. SWIFT u. DON M. YOST, Journ. Amer. Chem. Soc. **50** (1928), 726.

daß bei solch starker Azidität wie in NORTONS Experiment die Reduktion bei Zimmertemperatur so unvollständig verlaufen soll, daß die Titrationsmethode große Fehler bei Gegenwart eines großen Überschusses von Jodkalium liefert. Verfasser glaubt, daß dieses Resultat vielmehr darauf zurückzuführen ist, daß ein Teil des Jods durch das neu freigewordene kolloidale Selen zurückgehalten wird, so daß keine Reaktion zwischen ihm und Thiosulfat erfolgt.

Dieses Zurückhalten des Jods geht aus den Experimenten von GOOCH und REYNOLDS¹⁾, PELLINA und PEDRINA²⁾, BECKMANN und seinen Mitarbeitern³⁾, L. MOSER und W. PRINZ⁴⁾ klar hervor und erklärt die Tatsache, daß sich bei der Selenbestimmung der erhaltene Wert gravimetrisch (direkte Wägung des Selens) als zu groß und volumetrisch (aus dem Thiosulfattiter des ausgeschiedenen Jods) als zu klein erweist. In Anbetracht dieser experimentellen Resultate gestalteten L. MOSER und W. PRINZ⁵⁾ die jodometrische Selenbestimmungsmethode neu, indem sie eine besondere Apparatur verwendeten und überschüssiges Jodkalium auf selenige Säure bei Siedehitze einwirken ließen, so daß das vom Selen adsorbierte Jod aus dem ersten völlig ausgetrieben werden konnte. Auf diese Weise konnten sie ein genaues Resultat erhalten, selbst wenn sie 0,4784 g SeO_2 als Versuchsmaterial verwandten.

Neuerdings wurde das Gleichgewicht zwischen Salzsäure, Jodkalium und seleniger Säure von den bereits erwähnten H. F. SCHOTT, F. H. SWIFT und DON M. JOST untersucht, die eine ziemlich kleine Gleichgewichtskonstante⁶⁾ erhielten. Nach diesem Resultat ist zu erwarten, daß, im Gegensatz zu NORTONS Meinung, bei geeigneter Azidität die Reduktion der selenigen Säure durch Jodkalium so vollständig verlaufen muß, daß die dabei vorkommenden Fehler wohl innerhalb der experimentellen liegen, auch wenn kein überschüssiges

¹⁾ GOOCH u. REYNOLDS, l. c.

²⁾ PELLINA u. PEDRINA, Rend. R. Acc. dei Linc. (5), 17, II (1908), 78; Z. analyt. Chem. 48 (1909), 701.

³⁾ BECKMANN u. HAUSTIN, Z. anorg. Chem. 80 (1913), 221; BECKMANN u. GRÜNTAL, Z. anorg. Chem. 84 (1914), 97; BECKMANN u. FAUST, Z. anorg. Chem. 84 (1914), 112.

⁴⁾ L. MOSER u. W. PRINZ, Z. analyt. Chem. 57 (1918), 283.

⁵⁾ L. MOSER u. W. PRINZ, Z. analyt. Chem. 57 (1918), 287.

⁶⁾ l. c. Sie erhielten $K = 1,46 \cdot 10^{-14}$, wo die Konzentration der reagierenden Substanzen in Molen pro 1000 g Wasser ausgedrückt wird und für (H^+) und (I^-) ihre Aktivität statt der Konzentration verwendet wird.

Jodkalium verwandt wird. Von diesem Gesichtspunkt aus versuchte Verfasser die selenige Säure bei mäßig großer Azidität direkt mit Jodkalium potentiometrisch zu titrieren. Das dadurch erhaltene Resultat war so genau, daß man das Verfahren ein neues und exaktes nennen kann.

Zur Herstellung der als Material verwendeten selenigen Säure wurde reines metallisches Selen, von KAHLBAUM bezogen, in Salpetersäure gelöst; die überschüssige Salpetersäure wurde durch Verdampfen ausgetrieben, worauf der Rückstand in Wasser aufgenommen wurde. Die erhaltene Lösung wurde, um etwa vorhandene Schwefelsäure zu entfernen, nach Zusatz von Bariumhydroxyd filtriert und das Filtrat noch einmal eingedampft. Der Rückstand von Selendioxyd wurde zweimal im Sauerstoffstrom sublimiert; schließlich gewann ich reinweiße Nadeln von Dioxyd. Die Lösung der selenigen Säure wurde durch Auflösen einer bestimmten Portion des Dioxyds in einem bestimmten Volum Wasser dargestellt. Für die Gehaltsbestimmung des Selens in der Lösung wurde ein bestimmtes Volum der Lösung abpipettiert und das Selen nach dem Salzsäure-Hydrazinverfahren von GUTBIER, METZNER und LOHMANN¹⁾ niedergeschlagen. Das ausgeschiedene Selen wurde in einem Porzellanfiltertiegel filtriert, auf 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Die Jodkaliumlösung wurde durch Auflösen einer bestimmten Menge ($\frac{4}{100}$ g-Mol oder $\frac{4}{10}$ g-Mol usw.) reinsten Salzes in 1 l Wasser hergestellt. Ihre Stärke bestimmte man nach dem Jodcyanverfahren von R. LANG²⁾ auf $\frac{1}{60}$ molarer Standardlösung von Kaliumjodat mit Stärke als Indikator.

Für die potentiometrische Titration wurde das gewöhnliche monometallische Elektrodensystem, das aus einem blanken Platindraht und einer Normalkalomelektrode besteht, verwendet. 10–40 cm³ seleniger Säure wurden in einen Becher pipettiert und Salzsäure von verschiedenen in Tabelle 1 angeführten Konzentrationen zugefügt. Die Titration wurde in einem offenen Gefäß unter mechanischem Rühren ausgeführt. Tabelle 1 und Fig. 1 zeigen den Einfluß des Säuregrades auf die Titration, während Tabelle 2 ein Beispiel der Potentialänderung bei der Titration gibt.

¹⁾ GUTBIER, METZNER u. LOHMANN, Z. anorg. Chem. 41 (1904), 298.

²⁾ R. LANG, Z. anorg. u. allg. Chem. 122 (1922), 336.

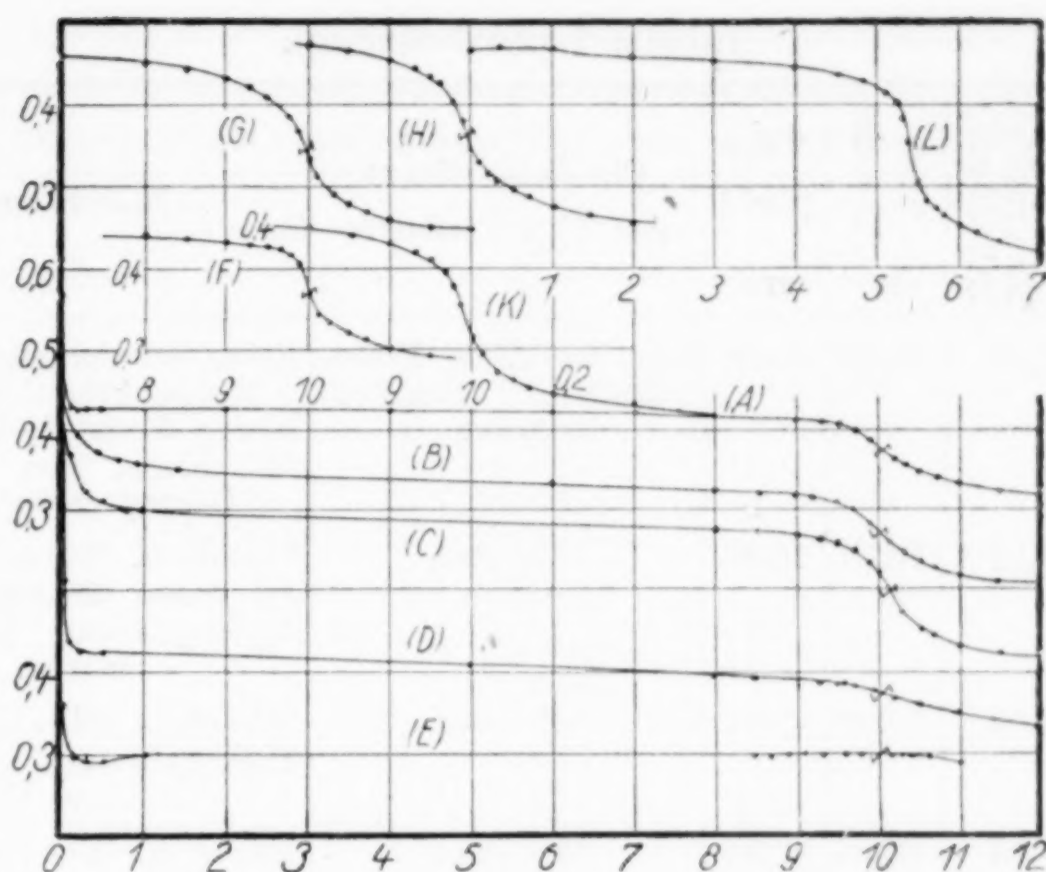


Fig. 1.

A.	10 cm ³	H ₂ SeO ₃	($\frac{1}{100}$ mol.)	90 cm ³	5,414 n-HCl	} Titriert mit $\frac{1}{100}$ mol. KI.
B.	10 "	"	($\frac{1}{100}$ ")	90 "	6,037 "	
C.	10 "	"	($\frac{1}{100}$ ")	90 "	7,32 "	
D.	10 "	"	($\frac{1}{10}$ ")	90 "	4,16 "	
E.	10 "	"	($\frac{1}{100}$ ")	90 "	2,33 "	
F.	10 "	"	($\frac{1}{10}$ ")	90 "	6,037 "	
G.	10 "	"	($\frac{1}{10}$ ")	90 "	7,98 "	
H.	10 "	"	($\frac{1}{10}$ ")	90 "	10,03 "	} Titriert mit $\frac{1}{10}$ mol. KI.
K.	10 "	"	($\frac{1}{10}$ ")	90 "	12,3 "	
L.	5 cm ³ der H ₂ SeO ₃ -Lösung, welche 6,001 g SeO ₂ in 250 cm ³ H ₂ O enthält 95 cm ³ 7,32 n-HCl. Titriert mit $\frac{4}{10}$ mol. KI.					

Tabelle 1.

Einfluß des Säuregrades (vgl. Fig. 1).

Nr.	Norm. v. einer 10 cm ³ H ₂ SeO ₃ - Lös. zugef.ügt. HCl (90 cm ³)	Titer (Theorie) cm ³	Titer (Gef.) cm ³	Charakteristikum der Titrationskurve	Bemerkung
1	2,33	10,00	—	Das Potential fällt von etwa 0,7 Volt plötzlich herab. Keine merkliche Änderung b. Endpunkt	Die Bestimmung des Endpunktes ist ganz unmöglich. Verwendete H ₂ SeO ₃ -Lösung etwa 1/100 molar. Kurve E.
2	4,16	10,00	10,05	Wie oben. Keine merkliche Änderung b. Endpunkt	Annähernde Bestimmung des Endpunktes ist möglich. Kurve D.
3	5,41	10,02	10,06	Eine ziemlich merkliche Potentialänderung beim Endpunkt	Der Titer ist ein wenig zu groß. Kurve A.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Norm. v. einer 10 cm ³ H ₂ SeO ₃ - Lös. zugefügt. HCl (90 cm ³)	Titer (Theorie) cm ³	Titer (Gef.) cm ³	Charakteristikum der Titrationskurve	Bemerkung
4	6,04	10,03	10,04	Eine merkliche Potentialänderung beim Endpunkt	Keine Schwierigkeit bei der Endpunktbestimmung. Kurve B und L, bei denen die Konz. von H ₂ SeO ₃ -Lösung größer war.
5	7,32	10,15	10,15	Wie oben	Wie oben. Kurve C und f, bei denen die angewandte H ₂ SeO ₃ -Lösung $\frac{1}{10}$ molar betrug.
6	8,00	10,00	9,99	Wie oben	Wie oben. Die angewandte H ₂ SeO ₃ -Lösung $\frac{1}{10}$ molar Kurve G.
7	10,03	10,00	9,95	Wie oben	Kurve H. Der Fehler am Titer - 0,05 cm ³ .
8	12,3	10,00	9,92	Wie oben	Kurve K. Der Fehler am Titer - 0,08 cm ³ .

Tabelle 2.

Ein Beispiel der Titrationskurve.

(5 cm³ der Lösung, welche 6,001 g SeO₂ in 250 cm³ H₂O enthielt, wurden verwandt. Sie wurden unter Zusatz von 95 cm³ von 7,32 n-HCl mit etwa $\frac{4}{10}$ mol. KI-Lösung titriert. [Kurve L in Fig. 1.]

Zugesetzte KI-Lösung cm ³	E (gegen N.C.E.) Volt	$\Delta E / \Delta C$ Millivolt/cm ³
0,10	0,4690	
0,30	0,4720	
0,60	0,4700	
1,00	0,4700	
2,00	0,4600	
3,00	0,4550	
4,00	0,4480	
4,50	0,4400	
4,80	0,4310	30
5,00	0,4220	45
5,10	0,4140	90
5,20	0,4050	90
5,30	0,3880	170
5,40	0,3535	345
5,50	0,3095	440
5,60	0,2865	230
5,70	0,2760	105
5,80	0,2670	90
6,00	0,2550	60
6,20	0,2470	40
6,50	0,2375	32

Tabelle 3.

Titration seleniger Säure mit Jodkalium.

(Angew. H_2SeO_3 -Lösung 5—20 cm³, HCl, 6,037—8,00 n. 80—95 cm³.)

Nr.	Angewandt	Gef. SeO_2 g	Fehler in SeO_2 g		‰
1	0,1112	0,1111 0,1112 0,1114 0,1112	— 0,0001 \pm 0,0000 — 0,0002 \pm 0,0000	— 0,1 \pm 0,0 — 0,2 \pm 0,0	
2	0,2224	0,2222 0,2224	— 0,0002 \pm 0,0000	— 0,1 \pm 0,0	
3	0,01112	0,01113 0,01115 0,01115	+ 0,00001 + 0,00003 + 0,00003	+ 0,1 + 0,3 + 0,3	
4	0,2404	0,2404 0,2404 0,2410	\pm 0,0000 \pm 0,0000 — 0,0006	\pm 0,0 \pm 0,0 — 0,2	
5	0,4807	0,4807 0,4802	\pm 0,0000 — 0,0005	\pm 0,0 — 0,1	
6	0,1112 0,2 g + TeO_2	0,1123 0,1123	+ 0,0011 + 0,0011	+ 1,0 + 1,0	
	0,1112 0,1 g + TeO_2	0,1118	+ 0,0006	+ 0,6	

Tabelle 3 gibt einige Beleganalysen von Selen, die unter als geeignet befundenen Versuchsbedingungen (Nr. 4—6) ausgeführt worden sind. Die Resultate zeigen, daß bei Verwendung von $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{10}$ mol. Lösung von seleniger Säure diese Methode eine Genauigkeit von 0,3‰ und bei etwa $\frac{4}{10}$ mol. Lösung eine von 0,1‰ besitzt. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß des Verfassers direktes Titrationsverfahren das Selen mit ziemlich großer Genauigkeit (0,1‰ bei Anwendung von etwa 0,5 g SeO_2) bestimmen läßt, selbst in Fällen, wo mehr als 0,48 g SeO_2 verwendet wird, während die bisherigen jodometrischen Methoden mit Ausnahme der von L. MOSER und W. PRINZ, besonders bei Anwendung einer verhältnismäßig großen Menge seleniger Säure, wie bereits erwähnt, mit Schwierigkeiten verbunden sind. Wir sehen also, daß die Potentialänderung an der Elektrode völlig unabhängig von solcher Adsorption vor sich geht, und wohl als konzentrationsrichtig angesprochen werden darf, obschon das ausgeschiedene Selen wohl das I^- - oder I_3^- -Ion adsorbiert und bei der Thiosulfattitration des freigewordenen Jods einen entsprechenden Fehler verursacht. Bezüglich der Versuchsdaten fanden wir auch, daß die in ähnlichen Fällen häufig beobachtete Aktivierung von Luft-sauerstoff durch Chlorion und die dadurch erfolgende Oxydation von Jodid zum Freimachen von Jod nicht in solchem Umfange stattfindet, daß es das Resultat sehr beeinträchtigte. Wir könnten also sagen, daß dieses neue Verfahren frei von allen Schwierigkeiten der bisherigen

indirekten jodometrischen Methode ist. Es sei hier auch bemerkt, daß bei der Titration einer mäßig konzentrierten Lösung die Potentialänderung beim Endpunkt etwas steiler verläuft als in anderen Fällen (Kurve [L]. Fig. 1).

Einfluß anderer Elemente. 1. Tellur. Unter den gewöhnlichen Begleitern des Selen ist das interessanteste bei der Prüfung des Einflusses auf die Selenbestimmung Tellur. Das, wie später erwähnt werden wird, aus metallischem Tellur dargestellte Tellurdioxyd wurde in Salzsäure gelöst und der selenigen Säurelösung hinzugefügt. Man fand, daß das Element keinen merklichen Einfluß auf die Titration ausübt. Der Fehler beträgt 1,0%, wenn 0,2 g TeO_2 auf 0,2 g SeO_2 verwandt wird. Er wird kleiner, wenn 0,1 g TeO_2 auf 0,2 g SeO_2 verwandt wird (Tabelle 3). Der Titer ist aber stets ein wenig zu groß, und der Fehler ist positiv.

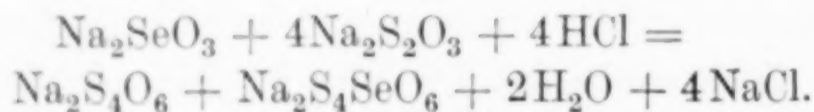
2. Gold. 0,2 g Selen wurden 10–20 cm³ einer $\frac{1}{100}$ mol. Aurichloridlösung, deren Herstellung später beschrieben werden wird, hinzugefügt und ihr Einfluß geprüft. Man fand, daß der Einfluß dieses Elements ziemlich groß ist, so daß das Element vor der Titration beseitigt werden muß.

3. Kupfer. Der Einfluß dieses Elements wurde durch Hinzufügen von 10 cm³ einer $\frac{1}{10}$ mol. Kupfersulfatlösung zu der Lösung von 0,2 g SeO_2 geprüft. Es ergab sich, daß dieses Element bei der Selenbestimmung keinen störenden Einfluß ausübt.

4. Eisen. Statt Kupfersulfatlösung wurde 10 cm³ einer $\frac{1}{10}$ mol. Ferriammoniumalaunlösung verwendet. Auch dieses Element übt keinen störenden Einfluß aus.

III. Titration seleniger Säure mit Natriumthiosulfat.

NORRIS und FAY¹⁾ fügten einer eisgekühlten Lösung seleniger Säure einen Überschuß von Natriumthiosulfat hinzu und ließen folgende Reaktion eintreten:



Durch Titrieren des zurückgebliebenen Thiosulfats mit Jod konnten sie selenige Säure genau bestimmen. L. MOSER und W. PRINZ²⁾ prüften diese Methode nach, und fanden, daß sie genau war. Bei dieser Methode wird das überschüssige Thiosulfat der Lösung hinzu-

¹⁾ NORRIS u. FAY, Amer. Chem. Journ. **23** (1900), 119.

²⁾ L. MOSER u. W. PRINZ, Z. analyt. Chem. **57** (1918), 290.

gefügt, die einen Überschuß an Salzsäure enthält; deshalb muß natürlich der Thiosulfatüberschuß möglichst klein sein, und man muß einen Vorversuch zur Bestimmung der annähernd nötigen Menge Thiosulfat anstellen, worauf bereits L. MOSER und W. PRINZ¹⁾ hingewiesen haben. Verfasser glaubt, daß man durch direkte potentiometrische Titration mit Natriumthiosulfat diese Unbequemlichkeiten vermeiden könnte.

Die beim Versuch verwendete Natriumthiosulfatlösung wurde durch Auflösen einer bestimmten Portion von KAHLBAUMS reinstem Salz („zur Analyse“) in Wasser hergestellt. Ihre Stärke bestimmte man mit einer Standardlösung von Kaliumjodat²⁾.

Die verwendete Apparatur war dieselbe wie vorher. Bei der Titration (besonders wenn die titrierte Lösung etwas konzentriert war, z. B. wenn 10 cm³ von $\frac{1}{10}$ mol. oder mehr konzentrierte Lösung mit 90 cm³ Salzsäure von verschiedenen Konzentrationen verdünnt wurde), ging die Elektrodenreaktion nicht so gut wie gewöhnlich vonstatten. Es gab bei Titration häufig mehr oder weniger unregelmäßige Kurven, so daß eine große Anzahl von Versuchen erfolglos war. Man fand schließlich, daß man eine gute, konzentrationsrichtig anzusprechende Kurve erhält, wenn man, worauf schon die schöne Untersuchung über Wasserstoffüberspannung von T. ONODA³⁾ hindeutet, die Platinelektrode vor der Titration folgendermaßen behandelt: Blanker Platindraht wird zusammen mit einem anderen als Kathode dienenden Platindraht in einen Becher getaucht, der 300 cm³ 2 n-Schwefelsäure enthält. Die Platindrahtelektrode wird nun mit einer Stromstärke von 0,5—2 Amp. etwa 10 Minuten lang anodisch polarisiert. Dann werden die Elektroden vertauscht, und ein elektrischer Strom von gleicher Stärke wie vorher wird nur gerade einen Augenblick lang ($\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{2}$ Sekunde) durchgeleitet. Die Platindrahtelektrode wird nun mit destilliertem Wasser gut gewaschen und sogleich zur Titration verwendet. Nach dieser Vorbehandlung der Elektrode wird das Potential schnell konstant und nimmt einen konzentrationsrichtigen Wert an. Im Verlauf der Titration und auch nach Zusatz von etwas überschüssigem Thiosulfat bleibt die Lösung ganz klar; es tritt keine merkliche Farbveränderung ein; erst nach einiger Zeit eine hellgelbe. Alle Titrationsen wurden unter 30° ausgeführt, da sonst eine gelbe, fluoreszierende Färbung (kolloidaler

¹⁾ L. MOSER u. W. PRINZ, Z. analyt. Chem. 57 (1918), 289.

²⁾ I. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse, II (1928), Julius Springer, 352.

³⁾ T. ONODA, Z. anorg. u. allg. Chem. 162 (1927), 62.

Schwefel oder Selen?) vor der Beendigung der Titration, eintritt und ein zu kleines Resultat erhalten wird.

Den Einfluß des Säuregrades bei der Titration zeigen Tabelle 4 und Fig. 2, den Verlauf der Titrationskurve unter den als passend angenommenen Versuchsbedingungen Tabelle 5 und Figg. 2—3, die Belegzahlen unter diesen Bedingungen dagegen Tabelle 6. Aus ihnen

Tabelle 4.

Einfluß des Säuregrades (vgl. Fig. 2 u. 3).

Nr.	Angewandte H_2SeO_3 -Lsg. cm^3	Konz. von verwandten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen	Normalität von verw. HCl (90 cm^3)	Bemerkung
1	$\frac{1}{100}$ mol. 10 cm^3	$\frac{4}{100}$ mol.	1,15	Kurve A. Keine merkliche Potentialänderung. Maximum $\Delta E/\Delta C$ (Millivolt/ cm^3) = 140. Endpunkt schwer bestimmbar
2			2,95	Kurve B. Potentialänderung ziemlich groß. Max. $\Delta E/\Delta C = 310$. Endpunktbestimm. ein wenig schwer.
3	"	"	6,04	Kurve C. Potentialänderung größer. Maximum $\Delta E/\Delta C = 450$. Keine Schwierigkeiten bei der Endpunktbestimmung. Gutes Resultat.
4	"	"	7,31	Potentialänderung wie oben. Aber im Verlauf der Titration tritt hellgelbe Farbveränderung ein und der Titer wird zu klein.
5	10 cm^3 der Lösung, die 6,019 g SeO_2 in 250 cm^3 Wasser enth.	Die Lösung enth. 49,64 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 250 cm^3	0,58	Kurve D. Potentialänderung ist groß. Maximum $\Delta E/\Delta C = 700$. Keine Schwierigkeiten bei der Endpunktbestimmung. Gutes Resultat.
6	"	"	1,16	Kurve E. Maximum $\Delta E/\Delta C = 680$. Mit der Steigerung der Acidität wird die Potentialänderung größer.
7	"	"	140 cm^3 von 1,16 n. Säure	Kurve F. Maximum $\Delta E/\Delta C = 910$. Mit der Steigerung der Acidität wird die Potentialänderung größer.
8	"	"	90 cm^3 von 2,92 n. Säure	Kurve G (Fig. 3). Wie oben. Maximum $\Delta E/\Delta C = 1400$.
9	5 cm^3	"	95 cm^3 von 5,414 n. Säure	Kurve H (Fig. 4). Maximum $\Delta E/\Delta C = 930$. Die Änderung in $\Delta E/\Delta C$ ist nicht größer als in obigem Falle, aber der Potentialsprung als Ganzes ist beträchtlich größer.

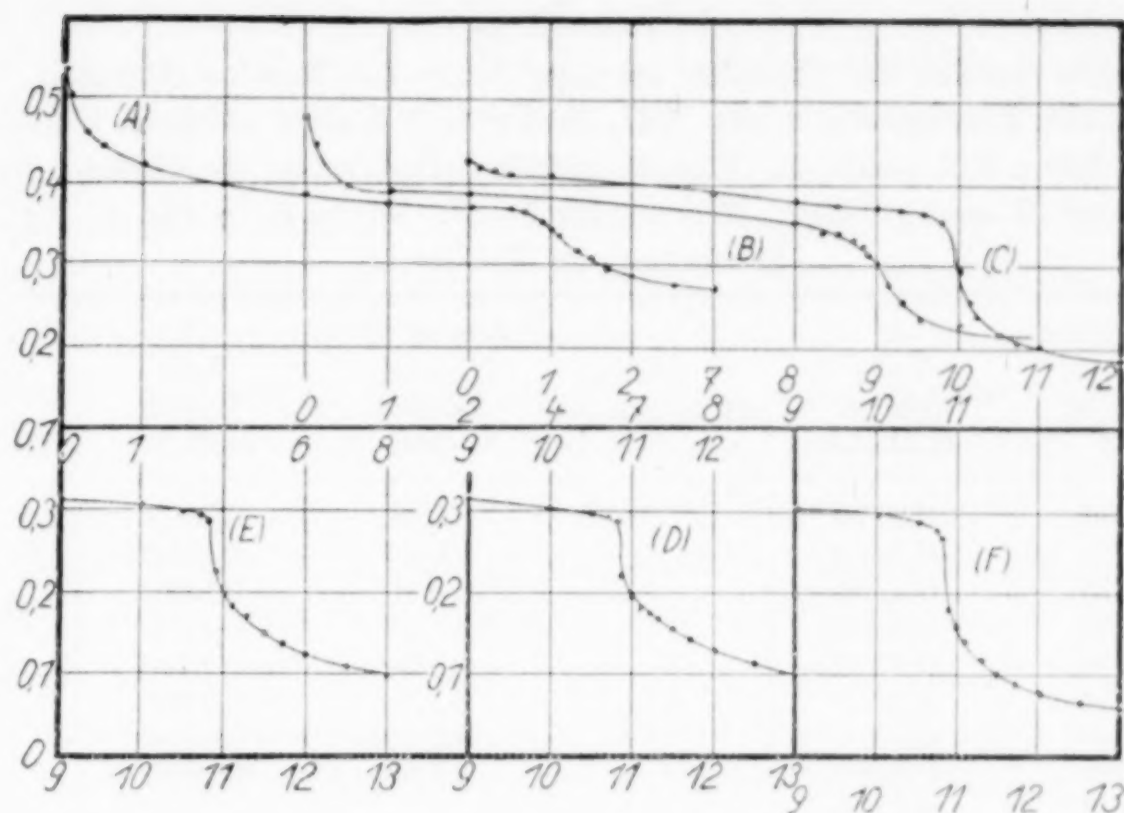


Fig. 2.

- A. 90 cm³ 1,15 n-HCl 10 cm³ $\frac{1}{100}$ mol. H₂SeO₃. Titriert mit $\frac{1}{100}$ mol. Na₂S₂O₃.
 B. 90 „ 2,92 „ 10 „ $\frac{1}{100}$ „ „ Titriert mit $\frac{1}{100}$ mol. Na₂S₂O₃.
 C. 90 „ 6,04 „ 10 „ $\frac{1}{100}$ „ „ Titriert mit $\frac{1}{100}$ mol. Na₂S₂O₃.
 D. 90 „ 0,58 „ 10 cm³ einer H₂SeO₃-Lösung, die 6,019 g SeO₂ in 250 cm³ H₂O enthält. Titriert mit einer Na₂S₂O₃-Lösung, die 49,64 g Salz in 250 cm³ enthält.
 E. 90 cm³ 1,16 n-HCl 10 cm³ einer H₂SeO₃-Lösung, die 6,019 g SeO₂ in 250 cm³ H₂O enthält. Titriert mit einer Na₂S₂O₃-Lösung, die 49,64 g Salz in 250 cm³ enthält.
 F. 140 cm³ 1,16 n-HCl 10 cm³ einer H₂SeO₃-Lösung, die 6,019 g SeO₂ in 250 cm³ H₂O enthält. Titriert mit einer Na₂S₂O₃-Lösung, die 49,64 g Salz in 250 cm³ enthält.

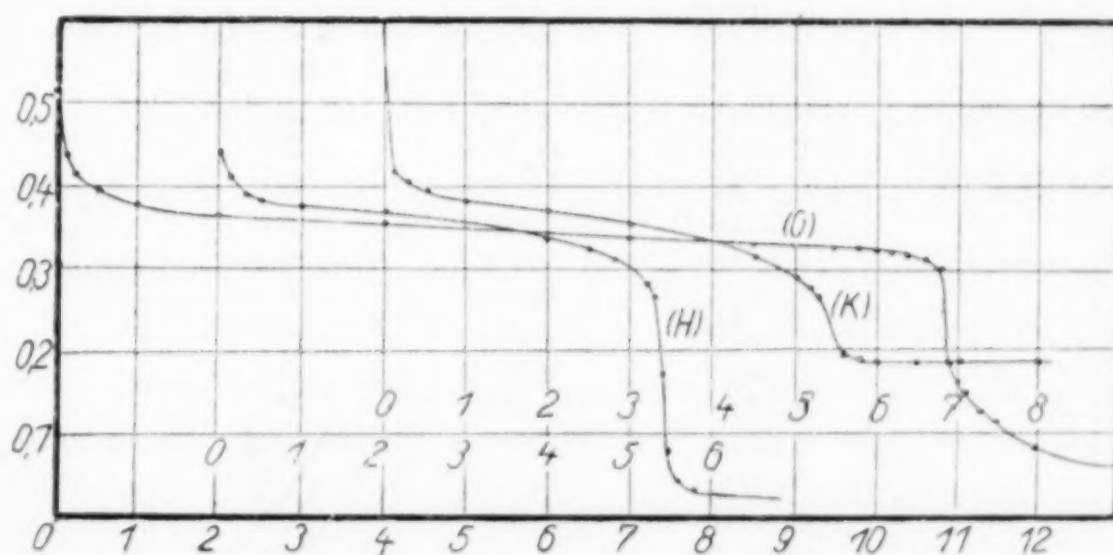


Fig. 3.

- G. 90 cm³ 2,92 n-HCl 10 cm³ H₂SeO₃-Lösung, die 6,001 g SeO₂ in 250 cm³ enthält. Titriert mit einer Na₂S₂O₃-Lösung, die 49,64 g Salz in 250 cm³ enthält.
 H. 90 cm³ 5,41 n-HCl 10 cm³ H₂SeO₃-Lösung, die 6,001 g SeO₂ in 250 cm³ enthält. Titriert mit einer Na₂S₂O₃-Lösung, die 49,64 g Salz in 250 cm³ enthält.
 K. 90 cm³ 5,41 n-HCl 10 cm³ H₂SeO₃-Lösung, die 0,2 g TeO₂ in 250 cm³ enthält. Titriert mit einer Na₂S₂O₃-Lösung, die 0,2 g TeO₂ in 250 cm³ enthält.

Tabelle 5.

Ein Beispiel der Titration seleniger Säure mit Natriumthiosulfat.
(10 cm³ der Lösung, die 6,00 g SeO₂ in 250 cm³ Wasser enthielt, wurden mit 90 cm³ 0,93 n-HCl gemischt. Titriert mit Na₂S₂O₃-Lösung, die 49,644 g Na₂S₂O₃ in 250 cm³ Wasser enthielt. Temperatur 1—2°. Kurve G in Fig. 3. Vgl. auch Bemerkung in Tabelle 4.)

Zugesetzte Na ₂ S ₂ O ₃ - Lösung cm ³	<i>E</i> Volt (gegen N.C.E.)	$\Delta E/\Delta C$, Millivolt/cm ³	Zugesetzte Na ₂ S ₂ O ₃ - Lösung cm ³	<i>E</i> Volt (gegen N.C.E.)	$\Delta E/\Delta C$ Milli- volt/cm ³
0,00	0,5170		10,40	0,3170	
0,10	0,4360		10,60	0,3130	20
0,20	0,4136		10,80	0,3010	60
0,50	0,3960		10,90	0,1870	1140
1,00	0,3750		11,00	0,1650	220
2,00	0,3640		11,30	0,1280	120
4,00	0,3530		12,00	0,0840	63
7,00	0,3380		13,00	0,0600	24
8,00	0,3350				
9,00	0,3300				
9,50	0,3280				
9,80	0,3260				
10,00	0,3240				
10,20	0,3210	20			
10,40	0,3170				

Tabelle 6.

Titration seleniger Säure mit Thiosulfat.

Nr.	Angew. SeO ₂	SeO ₂ gef.	Fehler in SeO ₂		Bemerkung
	g	g	g	‰	
1	0,01112	0,01113	+ 0,00001	+ 1,0	Normalität von HCl 6,04
		0,01114	+ 0,00002	+ 0,2	
		0,01110	- 0,00002	- 0,2	
2	0,02224	0,02226	+ 0,00002	+ 0,1	"
		0,02220	- 0,00004	- 0,2	
3	0,1214	0,1214	± 0,0000	± 0,0	1,15 n-HCl
		0,1216	+ 0,0002	+ 0,2	2,32 n-HCl
		0,1215	+ 0,0001	+ 0,1	"
		0,1214	± 0,0000	± 0,0	4,23 n-HCl
4	0,2428	0,2430	+ 0,0002	+ 0,1	"
		0,2426	- 0,0002	- 0,1	
		0,2428	± 0,0000	± 0,0	
5	0,2401	0,2401	± 0,0000	± 0,0	0,65 n-HCl
		0,2402	+ 0,0001	+ 0,05	1,15 n-HCl
		0,2401	± 0,0000	± 0,0	2,32 n-HCl
		0,2401	± 0,0000	± 0,0	"
6	0,4802	0,4802	± 0,0000	± 0,0	"
		0,4804	+ 0,0002	+ 0,04	"
		0,4806	+ 0,0004	+ 0,04	"

ersieht man, daß diese Methode, mag auch einige Übung bei der Polarisation der Elektrode vor der Titration erforderlich sein, ein

sehr genaues Resultat mit weiter Aziditätsgrenze (besonders bei Anwendung einer verhältnismäßig konz. Lösung seleniger Säure) liefert. Verfasser glaubt also, daß sie eine der besten volumetrischen Selenbestimmungsmethoden genannt werden kann.

Einfluß anderer Elemente. 1. Tellur. 0,2 g SeO_2 wurden 0,2 g Tellurdioxyd, dessen Herstellung später beschrieben werden wird, hinzugefügt und das Selen unter geeigneten Bedingungen titriert. Es wurde beobachtet, daß, wenn die Form der Titrationskurve schon langsamer verläuft und der Potentialsprung beim Endpunkt beträchtlich kleiner wird, die Gegenwart dieses Elements keinen Einfluß auf das Resultat der Selenbestimmung ausübt (Kurve K, Fig. 4).

2. Gold. Statt des obigen Tellurdioxyds wurden 10 cm³ einer $\frac{1}{100}$ mol. Goldtrichloridlösung, deren Darstellung später beschrieben werden soll, hinzugefügt, um den Einfluß dieses Elements zu prüfen. Man fand, daß die Gegenwart dieses Elements den Titer vergrößert.

3. Alkalihalogenide. 10 cm³ einer 20%igen Lösung solcher Alkalihalogenide wie KCl und NaCl wurden als ohne Einfluß gefunden.

Da man bei den beiden oben beschriebenen Bestimmungsmethoden von Selen, falls es in Form von Selensäure vorliegt, die letztere leicht durch Kochen mit Salzsäure unter Vermeidung der Verflüchtigung in selenige Säure verwandeln kann, die wiederum mit den beiden obigen Methoden leicht zu bestimmen ist, wurde hier kein Experiment bezüglich der Selensäure ausgeführt.

IV. Titration telluriger Säure mit Jodkalium.

Es gibt bisher noch keine Untersuchungen über die potentiometrische Titration zur Bestimmung von Tellur. GOOCH und MORGAN¹⁾ benutzten die Reaktion zwischen telluriger Säure und Jodkalium



Sie titrierten eine verhältnismäßig konzentrierte Lösung von telluriger Säure mit Standardjodkaliumlösung. Den Endpunkt der Titration bestimmten sie durch Halten der titrierten Lösung gegen Licht, und zwar den Punkt, bei dem kein weiterer Niederschlag von Tellurdioxyd gebildet wird. Diese Titration hat den Nachteil, daß das Erkennen des Endpunkts durch das beim Titrieren gebildete schwarze Tellurjodid sehr erschwert wird. Verfasser glaubt, daß man diese Schwierigkeit durch Anwendung der potentiometrischen Methode überwinden kann. Das Resultat dieser Versuche zeigt, daß es bei leidlich starker

¹⁾ GOOCH u. MORGAN, Amer. Journ. Soc. (4), 2 (1896), 271.

Konzentration von Schwefelsäure einen beträchtlichen Potentialabfall beim Endpunkt gibt, so daß die potentiometrische Methode ein sehr genaues Resultat gibt.

Zur Herstellung der Tellurdioxydlösung, die als Versuchsmaterial diente, wurde KAHLBAUMS metallisches Tellur nach dem Verfahren von REINHARDT und SCHUMANN¹⁾ gereinigt. Dann wurde es in Salpetersäure gelöst und die erhaltene Lösung bei 80° eingedampft, bis sich grobe Kristalle am Boden des Gefäßes bildeten. Die Kristalle

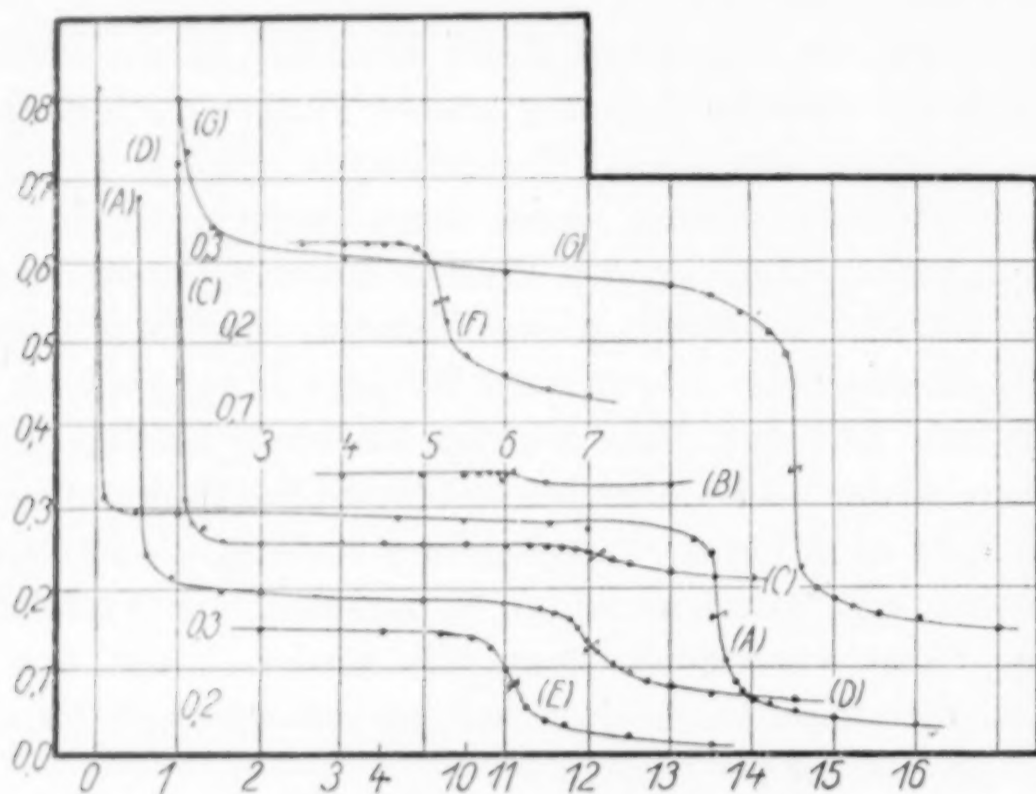


Fig. 4.

A.	10 cm ³	1 3/10 n-TeO ₃	90 cm ³	19,04 n-H ₂ SO ₄	Titriert mit 1/10 n-KI.
B.	10 „	0,005 „	90 „	9,25 „	„ „ 1/100 „
C.	10 „	0,005 „	90 „	10,10 „	„ „ 1/100 „
D.	10 „	0,005 „	90 „	10,73 „	„ „ 1/100 „
E.	10 „	0,005 „	90 „	11,42 „	„ „ 1/100 „
F.	10 „	0,005 „	90 „	12,57 „	„ „ 1/100 „
G.	10 „	0,005 „	90 cm ³ konz.	(2 Vol.-Teil H ₂ SO ₄ : 1 Vol.-Teil H ₂ O).	Titriert mit 1/100 n-KI.

wurden nach Stehenlassen über Nacht filtriert, sorgfältig gewaschen und bei 110° getrocknet. Dann wurden sie in eine Platinschale getan und bei 300° erhitzt. Eine bestimmte, sorgfältig gewogene Menge solchen auf diese Weise gewonnenen Tellurdioxyds wurde in einer bestimmten Menge von Schwefelsäure (1:1) aufgelöst und eine Meßflasche bis zur Marke damit gefüllt. Der Tellurgehalt der Lösung wurde einfach nach der Menge des Tellurdioxyds berechnet.

¹⁾ REINHARDT u. SCHUMANN, Journ. Amer. Chem. Soc. 47 (1925), 357.

Tabelle 7 und Fig. 4 zeigen den Einfluß des Säuregrades auf diese Titration, während Tabelle 8 ein Beispiel der Potentialänderung bei der Titration und Tabelle 9 die Beleganalysen zeigt, die unter den als geeignet betrachteten Versuchsbedingungen erhalten worden sind.

Tabelle 7.
Einfluß des Säuregrades.

Nr.	Normalität von H_2SO_4 (90 cm^3) der TeO_2 -Lösung hinzugefügt	KI-Titer Theorie cm^3	KI-Titer erhalten cm^3	Charakteristikum der Titrationskurve	Bemerkung
1	9,25	11,00	—	Kaum bemerkbare Potentialänderung beim Endpunkt	Endpunkt schwer bestimmbar. Kurve B.
2	10,10	12,05	—	Kleine Potentialänderung beim Endpunkt	Endpunkt schwer bestimmbar. Kurve C.
3	10,73	12,05	12,05	Beträchtliche Potentialänderung beim Endpunkt	Mit größerer Normalität v. Schwefelsäure als dieser kann man den Endpunkt leicht bestimmen. Kurve D.
4	11,42	5,05	5,08	Potentialänderung größer als oben	Kurve E.
5	12,52	5,21	5,21	Potentialänderung noch größer	Kurve F.
6	19,04	13,58	13,56	Potentialänderung größer als oben	Kurve A.
7	2 Vol. Konz. H_2SO_4 + 1 Vol. H_2O	13,50	13,50	Potentialänderung sehr groß	Kurve G. Mit gleich großer Acidität von Schwefelsäure kann die Potentialänderung oft nicht so groß wie diese sein. Die Endpunktbestimmung ist aber stets leicht.

Einfluß anderer Elemente. 1. Selen. Einer $0,2 \text{ g TeO}_2$ enthaltenden Lösung wurden 10 cm^3 einer bereits benutzten, konzentrierten Lösung seleniger Säure hinzugefügt, um den Einfluß des Selens zu prüfen. Man fand, daß die Titrationskurve sehr unregelmäßig verläuft und es keinen besonderen Sprung gibt, so daß die Tellurbestimmung bei Gegenwart von Selen ganz unmöglich wird.

2. Kupfer. 10 cm^3 Kupfersulfatlösung wurden obiger Tellurlösung hinzugefügt. Es wurde auch hier beobachtet, daß es keinen besonderen Potentialsprung gibt, so daß die Titration ganz unmöglich ist.

Tabelle 8.

Ein Beispiel der Titration telluriger Säure mit Jodkalium.
(10 cm³ einer TeO₂-Lösung 90 cm³ von 19,04 n-H₂SO₄, titriert mit etwa 1/10 mol. KI. Kurve A, Fig. 4.)

Zugesetzte KI-Lösung cm ³	E, Volt (gegen N.C.E.)	$\Delta E/\Delta C$, Millivolt/cm ³	Zugesetzte KI-Lösung cm ³	E, Volt (gegen N.C.E.)	$\Delta E/\Delta C$, Millivolt/cm ³
0,00	0,8120		13,60	0,2000	
0,10	0,3150	5070	13,70	0,1088	912
0,30	0,2920	11,5	13,80	0,0873	215
0,50	0,2930	0,5	13,90	0,0716	157
1,00	0,2927		14,00	0,0616	100
2,00	0,2934		14,20	0,0576	20
4,00	0,2885		14,50	0,0460	
7,00	0,2861		15,00	0,0377	
10,00	0,2888				
11,50	0,2750				
12,00	0,2722				
13,00	0,2680	8,1			
13,50	0,2416	53			
13,60	0,2000	416			

Tabelle 9.

Titration telluriger Säure mit Jodkalium. (TeO₂-Lösung 10—20 cm³. Schwefelsäure (1 : 1) 80—90 cm³ titriert mit 1/100 oder 1/10 mol. KI-Lösung.)

Nr.	Angew. TeO ₂ g	Gef. TeO ₂ g	Fehler in TeO ₂	
			g	‰
1	0,01196	0,01196	± 0,00000	± 0,0
		0,01199	+ 0,00003	+ 0,3
		0,01197	+ 0,00001	+ 0,1
		0,01196	± 0,00000	± 0,0
2	0,2169	0,2169	± 0,0000	± 0,0
		0,2161	- 0,0008	- 0,4
		0,2167	- 0,0002	- 0,1
		0,2169	± 0,0000	± 0,0
3	0,4338	0,4335	- 0,0003	- 0,1
		0,4338	± 0,0000	± 0,0
		0,4338	± 0,0000	± 0,0

3. Eisen. 10 cm³ einer 1/10 mol. Ferriammoniumalaunlösung wurden obiger Lösung hinzugefügt. Es wurde beobachtet, daß es zwar einen dem Eisen entsprechenden Potentialsprung, aber keinen Sprung beim Tellurendpunkt gibt, so daß die Titration auch hier ganz unmöglich wird.

V. Titration von Gold mit Jodkalium.

Die potentiometrische Bestimmung von Gold ist bereits Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, und es gibt einige Methoden, welche gute Resultate liefern. Alle diese Methoden sind solche, bei

denen mehr oder weniger stark reduzierende, luftunbeständige Reagenzien wie Titanochlorid¹⁾, Ferrosulfat²⁾, Stannochlorid³⁾, Chromchlorür⁴⁾ u. a. verwendet werden, so daß sie natürlich durch die in den meisten Fällen erforderliche besondere Apparatur schwierig durchzuführen sind. Verfasser versuchte nun, die jodometrische Methode von GOOCH und MORLEY⁵⁾ potentiometrisch anzupassen, also Aurichlorid direkt mit Jodkalium zu titrieren. Wegen des Untersuchungsobjektes war er bestrebt, die Analysenmethode so auszubilden, daß sie bei möglichst kleinen Substanzmengen anzuwenden war. Wir benutzten als Material eine sehr kleine Goldmenge und zur Titration $\frac{1}{100}$ oder $\frac{1}{1000}$ n-KI-Lösung.

Die verwandte Aurichloridlösung war ca. $\frac{1}{100}$ oder $\frac{1}{1000}$ mol. Reines Gold wurde in einer möglichst kleinen Menge Königswasser aufgelöst und auf dem Wasserbade zu sirupartiger Konsistenz verdampft. Die Lösung wurde nach zweimaligem Abdampfen mit Salzsäure filtriert und mit schwefeliger Säure reduziert. Dann wurde ca. $\frac{1}{1000}$ oder $\frac{1}{100}$ g-Mol. des erhaltenen Goldes wie oben mit Königswasser und Salzsäure behandelt und nach Vertreibung des größten Teils der Säure der Rückstand in $\frac{1}{1000}$ cm³ Wasser aufgelöst. Zur Bestimmung des Goldgehalts wurde ein bestimmter Teil der Lösung abpipettiert und das darin enthaltene Gold nach VANINO⁶⁾ mit alkalischer Formaldehydlösung reduziert. Das dabei erhaltene Gold wurde durch Wägen mit Mikrobalanzen gravimetrisch bestimmt, während die verwandte Jodkaliumlösung nach KOLTHOFF⁷⁾ durch das Jodcyanverfahren mit Chloroform als Indikator auf die Standardlösung von Kaliumjodat eingestellt wurde.

Bei der volumetrischen Bestimmung wurde dieselbe bereits beschriebene Apparatur verwendet und die Titration bei gewöhnlicher Temperatur in einem offenen Becher ausgeführt. Um sicher zu sein, daß alles Gold in seiner dreiwertigen Form vorhanden war, wurde eine genügend große Menge eines starken Oxydationsmittels gebraucht.

¹⁾ E. ZINTL, Z. Elektrochem. **31** (1925), 436; ZINTL u. RAUCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **147** (1925), 256.

²⁾ E. MÜLLER u. WEISBROD, Z. anorg. u. allg. Chem. **156** (1926), 17; **169** (1927), 394.

³⁾ E. MÜLLER u. R. BENNEWITZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1928), 113.

⁴⁾ E. ZINTL, G. RIENÄCKER u. F. SCHLOFFER, Z. anorg. u. allg. Chem. **158** (1926), 17.

⁵⁾ GOOCH u. MORLEY, Z. anorg. Chem. **22** (1900), 200.

⁶⁾ VANINO, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **31** (1898), 1763.

⁷⁾ I. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse, II (1928), Julius Springer, S. 441.

Als Oxydationsmittel wurden Kaliumbromat, Bromwasser, Cerisulfat u. a. versucht, alle mit ungenügendem Resultat für die quantitative Goldbestimmung. Schließlich wurde nach E. MÜLLER und R. BENNEWITZ¹⁾ gesättigtes Chlorwasser verwandt, und zwar unter potentiometrischer Kontrolle, bis das Potential etwa 1,0 Volt zeigte, worauf die Lösung sogleich mit Jodkalium titriert wurde.

Die Titrationskurve wird in Tabelle 10 und in Fig. 5 gezeigt. Bei Zusatz von Jodkalium zeigt sich zuerst ein der Reduktion von

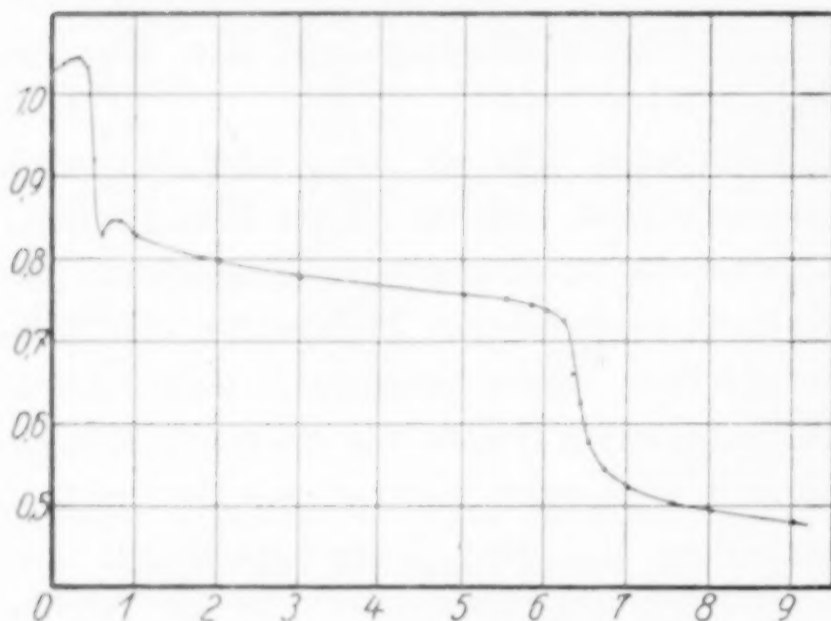
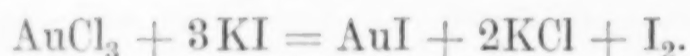


Fig. 5.

Chlor entsprechender Potentialsprung. Bei weiterem Zusatz wird das Goldtrichlorid unter Bildung eines weißen Niederschlags zum Monochlorid reduziert. Die Titrationskurve unterscheidet sich von anderen gewöhnlichen Fällen und ändert sich von Fall zu Fall. Die Differenz des Titors zwischen dem ersten und

dem zweiten Sprunge aber gibt stets einen innerhalb der Versuchsfehler liegenden konstanten Wert, und die Reaktion entspricht der Gleichung:



Aus dem Titrationsresultat erkennt man, daß bis zum Ende der Titration keine andere Reaktion eintritt, wie bereits von GOOCH und MORLEY²⁾ bemerkt worden ist. Nur eine kleine Menge von Salzsäure darf bei der Titration in der Lösung vorhanden sein, da die Titrationskurve selbst in der $1/10$ n-HCl-Lösung beträchtlich flacher und der Endpunkt sehr unscharf wird.

Man prüfte auch den Einfluß des Kupfers durch Hinzufügen von 10 cm^3 $1/10$ mol. Kupfersulfatlösung zu einer 10 cm^3 einer $1/1000$ mol. Aurichloridlösung enthaltenden Lösung. Man fand, daß die Gegenwart von Kupfer keinen Einfluß auf das Titrationsresultat ausübt.

¹⁾ E. MÜLLER u. R. BENNEWITZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1928), 113; vgl. auch ZINTL u. RAUCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **147** (1925), 255.

²⁾ GOOCH u. MORLEY, Z. anorg. u. allg. Chem. **22** (1900), 205.

Tabelle 11 gibt die Beleganalysen unter als geeignet gefundenen Versuchsbedingungen. Aus ihr ersieht man, daß des Verfassers Methode ebenso genau wie die anderen Methoden und frei von den Schwierigkeiten ist, den Endpunkt zu erkennen, die bei der Titration dieser verdünnten Lösung obwalten. Also hat seine Methode der Titration einer sehr verdünnten Lösung gegenüber der von GOOCH und MORLEY in bezug auf das Erkennen des Endpunktes den Vorzug.

Tabelle 10.

Ein Beispiel der Titration von Goldtrichlorid mit Jodkalium.

(AuCl_3 $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{1000}$ mol. 10 cm³, titriert mit $\frac{3}{1000}$ mol. KI-Lösung.)

Zuges. KI-Lös. in cm ³	E, Volt (gegen N.C.E.)	$\Delta E / \Delta C$, Millivolt/cm ³	Zuges. KI-Lös. in cm ³	E, Volt (gegen N.C.E.)	$\Delta E / \Delta C$, Millivolt/cm ³
0,00	1,0280		5,80	0,7450	
0,10	1,0360	80	6,00	0,7360	45
0,20	1,0410	50	6,20	0,7250	55
0,30	1,0450	40	6,30	0,6540	71
0,40	1,0330	120	6,50	0,5770	385
0,50	0,9180	1150	6,70	0,5471	180
0,60	0,8250	930	7,00	0,5210	66
0,70	0,8440	810	7,50	0,5010	66
0,80	0,8440	0	8,00	0,4910	55
1,00	0,8280	80			
2,00	0,7950	33			
3,00	0,7760	19			
5,00	0,7570				
5,80	0,7450	15			

Tabelle 11.

Titration von Aurichlorid mit Jodkalium.

Nr.	Verw. AuCl_3 g	Gef. AuCl_3 g	Fehler in AuCl_3	
			g	‰
1	0,0018034	0,0017912	- 0,0000012	- 0,5
		0,0018055	+ 0,0000021	+ 1,0
		0,0018086	+ 0,0000052	+ 2,1
2	0,0036068	0,0035825	- 0,0000024	- 0,7
		0,0036250	+ 0,0000182	+ 0,5
3	0,018052	0,018072	+ 0,0000020	+ 1,0
		0,018094	+ 0,0000040	+ 2,0
4	0,036104	0,036134	+ 0,0000030	+ 1,0
		0,035924	- 0,0000028	- 0,8

VI. Titration eines Gemisches von Gold und Tellur.

Das Gemisch einer bestimmten Menge von bei der obigen Bestimmung verwandter $\frac{1}{100}$ mol. Aurichloridlösung und $\frac{1}{100}$ mol. Lösung telluriger Säure wurde nach Zusatz einer bestimmten Menge Schwefelsäure (1:1) mit Jodkalium titriert. Wie im vorigen Falle

Tabelle 12.

Ein Beispiel der Titration eines Gemisches von Aurichlorid und telluriger Säure.

(10 cm³ TeO₂-Lösung, 10 cm³ 1/10 mol. AuCl₃-Lösung, H₂SO₄ (1 : 1) 80 cm³.

Es wurde gesättigtes Chlorwasser zugesetzt, bis das Potential auf 0,8 Volt steigt.

Titriert mit 4/100 mol. KI-Lösung.)

Zuges. KI-Lösung in cm ³	E, Volt (gegen N.C.E.)	$\Delta E/\Delta C$ (Milliv./cm ³)	Bemerkung	Zuges. KI-Lösung in cm ³	E, Volt (gegen N.C.E.)	$\Delta E/\Delta C$ (Milliv./cm ³)	Bemerkung
0,00	0,8480	124		13,50	0,2860		
0,05	0,7860					20	
0,10	0,6040	364		13,80	0,2800		
0,20	0,5770	370				15	
0,30	0,5740	30		14,00	0,2770		
0,50	0,5850		Das Potential wird nur schwer konstant.			60	
1,00	0,5890		Zum Konstantwerden sind 5 bis 10 Min. erforderlich	14,10	0,2710		
3,00	0,5920					170	
4,00	0,5870			14,20	0,2540		
4,30	0,5760					340	Die Lösung wird zunehmend schwärzer.
4,60	0,5660			14,30	0,2200		
		15				130	
4,80	0,5650			14,40	0,2070		
		80				100	
4,90	0,5550			14,50	0,1970		
		215				55	
5,00	0,3400			14,70	0,1860		
		130	Die Lösung fängt wegen der Ausscheidung von TeI ₄ an, schwarz zu werden.			34	
5,10	0,3270		Das Potential wird schnell konstant	15,00	0,1750		
5,30	0,3200					22	
5,50	0,3180			15,50	0,1640		
6,00	0,3140					12	
8,00	0,3050			16,00	0,1580		
10,00	0,3000					9	
12,00	0,2930			17,00	0,1490		
13,00	0,2890						
13,50	0,2860						

Tabelle 13.

Titration eines Gemisches von Gold und Tellur.

Nr.	Angewandt		Gefunden			
	Au g	TeO ₂ %	Au g	Fehler %	TeO ₂ g	Fehler %
1	0,00986	0,014919	0,0097614	- 1,0	0,014919	± 0,0
			0,0098205	- 0,4	0,14891	- 0,2
			0,009761	- 1,0	0,14978	- 0,1
			0,009840	- 0,2	0,014891	- 0,2
2	0,00493	0,014919	0,00498	+ 1,0	0,014934	+ 0,1

wurde unter potentiometrischer Kontrolle so lange Chlorwasser hinzugefügt, bis das Potential den Wert von 0,8 Volt gegen N. C. E. annahm.¹⁾ Wenn das wie oben angegeben behandelte Gemisch mit $\frac{4}{100}$ mol. Jodkalium titriert wird, gibt es drei Potentialabfälle; der erste entspricht der Reduktion von Chlor, der zweite der von Goldtrichlorid und der dritte der von telluriger Säure. Tabelle 12 und Fig. 6 geben den Verlauf der Titrationskurve wieder, Tabelle 13 die

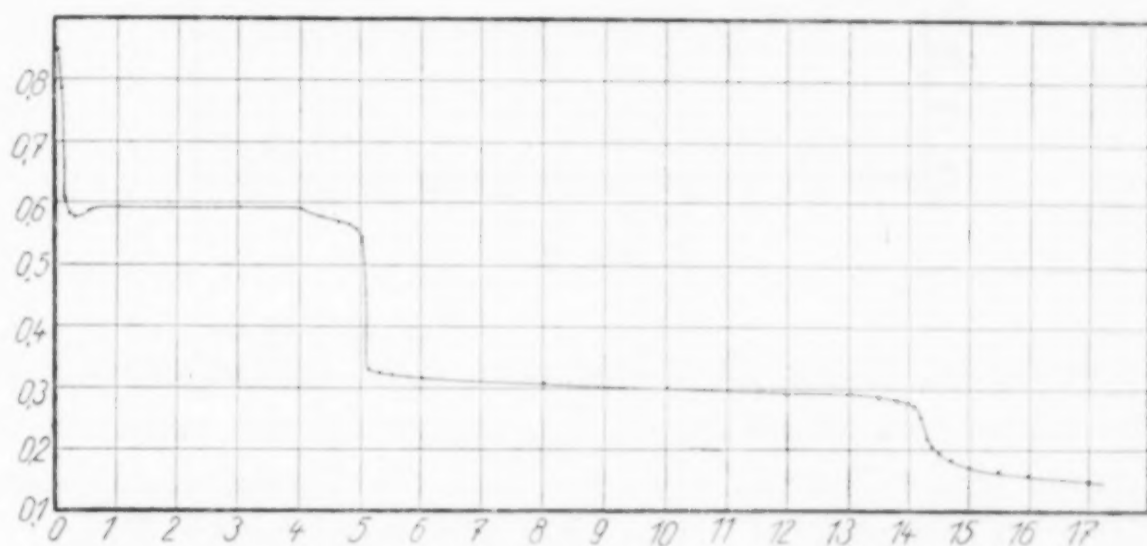


Fig. 6.

auf diese Weise erhaltenen Resultate. Man sieht, daß die Resultate für Gold nicht so genau sind, obwohl das Tellur sich exakt titrieren läßt. In der obigen Titration fällt das Potential zuerst von 0,8 auf 0,6 Volt. Zum Konstantwerden des Potentials bedarf es verhältnismäßig langer Zeit (5—10 Minuten). Nach der völligen Reduktion des Goldtrichlorids wird das Potential schnell konstant, und die ganze Titration kann ohne weiteres gut ausgeführt werden.

VII. Alkalimetrische Titration seleniger Säure.

Die alkalimetrische Bestimmung der selenigen Säure durch Farbstoffindikatoren wie *p*-Nitrophenol wurde bereits von mehreren Autoren²⁾ untersucht. Nach E. BLANC³⁾ ist die Dissoziationskonstante der selenigen Säure $K = 2,7 \cdot 10^{-3}$. Verfasser versuchte nun, die gleiche Bestimmung mit Quinhydronelektrode auszuführen. Der Verlauf der Titrationskurve ist in Tabelle 14 und Fig. 7 niedergelegt, und einige Beleganalysen sind in Tabelle 15 wiedergegeben. Das

¹⁾ Bis 1,0 Volt erreicht ist, ist eine verhältnismäßig große Menge Chlorwasser nötig; der größere Teil davon wird anscheinend zur Oxydation der tellurartigen Säure verbraucht, wenn auch die Oxydation nicht quantitativ ist.

²⁾ BLAREZ, Die Methoden der Maßanalyse, Braunschweig 1910, S. 803ff.; A. ROSENHEIM u. L. KRAUS, Z. anorg. u. allg. Chem. 118 (1921), 181.

³⁾ E. BLANC, Journ. chim. physique 18 (1920), 28.

Resultat zeigt, daß die Genauigkeit dieser Methode den bereits beschriebenen Titriermethoden nachsteht (0,3 beim Titrieren mit $\frac{1}{10}$ n-KOH und 0,5% beim Titrieren mit etwa $\frac{1}{100}$ n-KOH). Nach der oben zitierten Arbeit von E. BLANC¹⁾ ist die zweite Dissoziationskonstante $K_2 = 5,1 \cdot 10^{-8}$, so daß der entsprechende Potentialabfall,

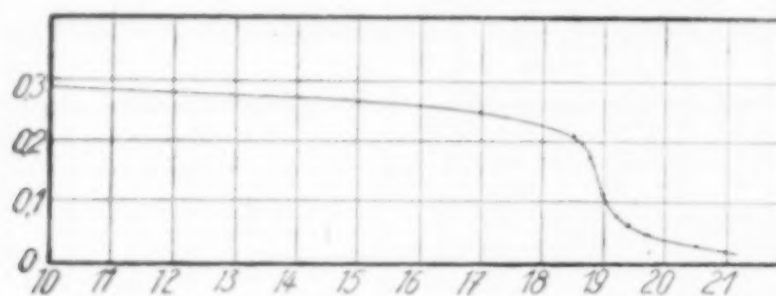


Fig. 7.

wie zu erwarten, in der Titrationskurve nicht ersichtlich ist. Wenn selenige Säure mit Salzsäure da ist, entspricht der erhaltene Titer der Summe beider Säuren, wie auch nach der Dissoziationskonstante des Titors zu erwarten ist. Also zeigt sich kein zweiter Knick. Verfasser meint, daß seine Methode den Vorzug hat, da sie frei ist von den Schwierigkeiten der Erkennung des Endpunktes.

Tabelle 14.

Ein Beispiel der Titration der selenigen Säure mit Alkali.

(10 cm³ einer $\frac{1}{10}$ mol. H₂SeO₃-Lösung, titriert mit etwa $\frac{1}{10}$ n-KOH.)

Zugesetztes $\frac{1}{10}$ n-KOH cm ³	E, Volt (gegen N.C.E.)	$\Delta E / \Delta C$ (Millivolt/cm ³)
0,00	0,3160	
1,00	0,3098	
3,00	0,3039	
5,00	0,2988	
10,00	0,2866	
12,00	0,2785	
15,00	0,2634	
17,00	0,2445	
18,00	0,2265	18
18,50	0,2085	36
19,00	0,1118	111
19,20	0,0785	167
19,40	0,0630	78
19,70	0,0472	33
20,00	0,0397	25
20,50	0,0287	
21,00	0,0184	

¹⁾ E. BLANC, Journ. chim. physique 18 (1920), 28.

Tabelle 15.

Alkalimetrische Bestimmung der selenigen Säure.

Nr.	KOH-Titer Theorie cm ³	KOH-Titer, verbraucht cm ³	Fehler %
1	12,21 ($\frac{1}{10}$ n.)	12,20 ($\frac{1}{10}$ n.)	- 0,1
		12,23	+ 0,3
		12,20	- 0,1
		12,17	+ 0,3
2	24,35 ($\frac{1}{10}$ n.)	24,35 ($\frac{1}{10}$ n.)	\pm 0,0
		24,35	\pm 0,0
		24,30	- 0,2
		24,45 ($\frac{1}{100}$ n.)	+ 0,1
3	24,42 ($\frac{1}{100}$ n.)	24,43	+ 0,04
		24,35	- 0,3
		24,55	+ 0,5
		24,45	+ 0,1
4	48,84 ($\frac{1}{100}$ n.)	48,80	- 0,1
		48,60	- 0,5

Zusammenfassung.

1. Hier wird eine direkte potentiometrische Titration durch ein verhältnismäßig luftbeständiges, schwaches Reduktionsmittel, statt des stärkeren, luftunbeständigeren Reagens als Titriermittels, zur Bestimmung gewisser Elemente vorgeschlagen, die auf die Bestimmung von Selen, Tellur und Gold erfolgreich angewandt worden ist.

2. Nach dem gleichen Prinzip wurde selenige Säure mit Natriumthiosulfat direkt potentiometrisch titriert und eine neue Methode zur Bestimmung dieses Elements gefunden.

3. Durch Titrieren eines Gemisches von Gold und Tellur wurden beide Elemente gleichzeitig potentiometrisch titriert.

4. Selenige Säure wurde durch Chinhydronelektrode potentiometrisch mit Alkali mit ziemlich gutem Resultat titriert.

Zum Schluß möchte Verfasser Herrn Direktor Prof. Dr. HONDA, der dieser Untersuchung viel Interesse entgegengebracht hat, Herrn Prof. Dr. KOBAYASHI für seine freundliche, kritische Durchsicht dieser Abhandlung und Herrn H. KATO für seine eifrige Unterstützung bei dieser Arbeit seinen herzlichsten Dank aussprechen.

Sendai (Japan), Laboratory of Chemical Analysis, The Research Institute for Iron, Steel and other Metals, Tohoku Imperial University.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Dezember 1929.

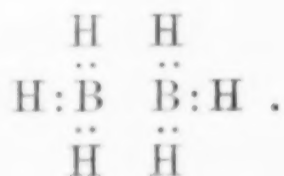
Strukturprinzipien der Borwasserstoffverbindungen.

(Bemerkung zu der Arbeit von Walter Hellriegel.)

VON EGON WIBERG.

Im Band 185, Seite 65 ff. dieser Zeitschrift veröffentlicht Herr W. HELLRIEGEL eine Hypothese über den Bau der Borwasserstoffe, deren Leistungen nach seiner Ansicht so umfassend sind, „daß es garnicht notwendig erscheint, sie besonders hervorzuheben“. Obwohl diese Hypothese in keiner Weise zur Lösung des Borwasserstoffproblems beiträgt (es ist durchaus nicht einzusehen, inwiefern unsere Kenntnisse über die Bindungsverhältnisse der Atome durch unbestimmte Begriffe wie „besondere Assoziation“, „Borbindung“, „freie Struktur“, „Widerlager“ der Achterschalenstruktur, „Strukturoffenheit“ usw. gefördert werden sollen), sei im folgenden kurz darauf eingegangen, um bei dieser Gelegenheit verschiedene unbegründete Einwände gegen die von mir aufgestellte Borwasserstofftheorie richtigzustellen, die bisher übrigens nur teilweise veröffentlicht worden ist und erst nach Beendigung einer größeren experimentellen Untersuchung über das chemische Verhalten des Borwasserstoffs B_4H_{10} auf breiterer Grundlage entwickelt werden soll.

Die Borbindungshypothese HELLRIEGEL's besagt — etwas weniger umständlich als im Original ausgedrückt — folgendes: Denkt man sich den Borwasserstoff B_2H_6 aus zwei BH_3 -Resten aufgebaut, so können diese nicht durch normale Valenzen miteinander verknüpft sein, weil die für eine solche Bindung erforderlichen Valenzelektronen fehlen:



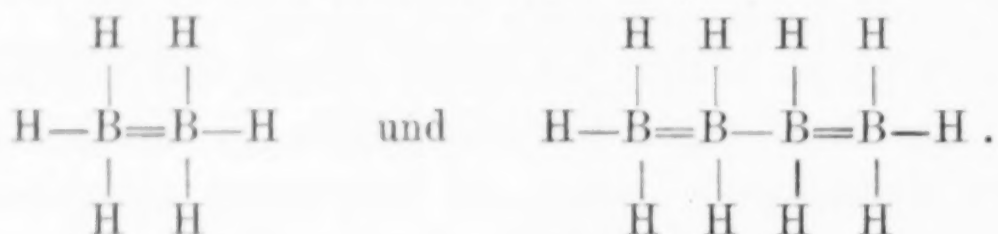
Man muß hier daher das Vorliegen einer „besonderen Assoziation“, einer „Borbindung“ zwischen den beiden Resten vermuten, über die sich nichts Bestimmtes aussagen läßt, für die man aber wahrscheinlich die Innenelektronen der Boratome verantwortlich machen muß; ein Ausweg, der in der Borwasserstoffliteratur ja schon oft zu-

stimmend und ablehnend diskutiert worden ist [EASTMAN (1922), ROBINSON (1922), FOWLER (1923), LOWRY (1922 und 1923), LEWIS (1923), MÜLLER (1925 und 1928), STARKE (1928), WIBERG (1928), MADELUNG (1929)]. In derselben Weise lassen sich die übrigen Borwasserstoffe als Assoziationsprodukte aus Borwasserstoffen mit dreiwertigem Bor darstellen; B_4H_{10} also z. B. als Assoziationsprodukt zweier BH_3 -Reste und eines B_2H_4 -Restes.

Es sei zunächst einmal auf diesen Aufbau der Borwasserstoffe aus Resten mit dreiwertigem Bor eingegangen (1), dann auf die diese Reste zusammenhaltende Kraft, die sogenannte „Borbindung“ (2) und schließlich auf die Einwände, die von HELLRIEGEL gegen die von mir vorgeschlagene Erweiterung des GRIMM'schen Hydridverschiebungssatzes auf das Bor erhoben werden (3).

1. HELLRIEGEL wendet sich gegen die Annahme von fünfwertigem Bor in den Borwasserstoffen, weil eine Fünfwertigkeit des Bors „sonst unbekannt“ sei, und weil „kein stichhaltiger Grund vorliegt, eine andere als die übliche und durch das Periodische System begründete Zahl 3 für diese Wertigkeit zu unterstellen“. Hier sei HELLRIEGEL zunächst einmal auf die Arbeiten von J. BÖESEKEN und P. H. HERMANS und anderen Forschern verwiesen, die ihm beweisen werden, daß die Wertigkeit 5 für das Bor durchaus nicht unbekannt ist. Weiterhin wird gerade durch das Periodische System für das Bor in seinen flüchtigen Wasserstoffverbindungen nicht die Wertigkeit 3, sondern die Wertigkeit 5 gefordert. Die Wertigkeit der Elemente in den flüchtigen Wasserstoffverbindungen nimmt ja von rechts nach links, also von der Fluor- über die Sauerstoff- und Stickstoff- zur Kohlenstoffgruppe hin um je eine Einheit zu, so daß man logischerweise für das Bor eine Wertigkeit 5 erwarten muß. Etwas anderes gilt für die ganz anders aufgebauten salzartigen Hydride, bei denen die Wertigkeit der Zentralatome im Periodischen System von links nach rechts, also von der Alkali- zur Erdalkaligruppe hin um eine Einheit steigt, so daß hier eine Wertigkeit 3 des Bors zu erwarten ist. Solche salzartige Hydride sind aber beim Bor unbekannt. Daß das B_2H_6 nicht etwa einen Übergang von der homöopolaren zur heteropolaren Bindung, also von den salzartigen Hydriden zu den flüchtigen Wasserstoffverbindungen darstellt, so wie wir z. B. $BeCl_2$ als Übergangstyp vom salzartigen $LiCl$ zum homöopolaren BCl_3 betrachten können, geht aus der außerordentlichen Flüchtigkeit des Diborans (Schmelzpt. -166° , Siedep. -93°) hervor.

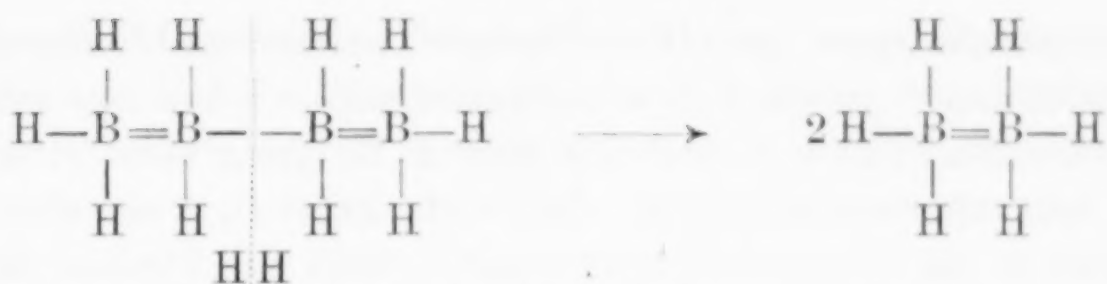
Der einfachste flüchtige Borwasserstoff sollte damit die Verbindung BH_5 sein, die aber wegen Überschreitung der Koordinationszahl 4 des Bors nicht existenzfähig ist. Erst Borwasserstoffe mit mehr als einem Boratom sind möglich, weil hier durch Ausbildung von Doppelbindungen die Fünfwertigkeit ohne Überschreitung der Koordinationszahl 4 erreicht werden kann, z. B.:



An die Stelle des vagen Begriffs der „Borbindung“ tritt damit der konkrete Begriff der Doppelbindung. Die ohne eine stichhaltige Begründung vorgebrachte Behauptung HELLRIEGEL's, daß die Koordinationszahl für Wasserstoffatome nicht in Betracht komme, muß entschieden abgelehnt werden. Die Koordinationszahl ist, wie HELLRIEGEL selbst sagt, eine Raumzahl, und es ist nicht einzusehen, warum Wasserstoffatome keine Raumwirkung ausüben sollten. Die Doppelbindungen, die auch vom GRIMM'schen Hydridsatz (vgl. später) und von der Elektronenvalenzlehre¹⁾ gefordert werden, erklären die Reaktionen der Borwasserstoffe viel einfacher, als dies durch die komplizierten Annahmen HELLRIEGEL's geschieht, als Additionsreaktionen, wie wir sie vom Äthylen her schon lange kennen.

Als besonderer Vorzug der Auffassung der Borwasserstoffe als Assoziationsprodukte wird die Tatsache angeführt, daß sich auf dieser Grundlage ein Schema für die Bildung der Borwasserstoffe entwerfen lasse, „das durch seine Klarheit überrascht“. Dieser letzteren Feststellung kann nicht beigepflichtet werden. Die Bildung z. B. von B_2H_6 aus B_4H_{10} wird sicherlich viel klarer und einleuchtender durch folgendes Reaktionsschema

¹⁾ Die von HELLRIEGEL „ohne Hinzuziehung irgendeiner Valenztheorie“ für den Toluolsulfinsäure-äthylester aufgestellte Raumformel bestätigt übrigens ganz ungewollt die von mir behauptete Überlegenheit der Elektronenvalenzlehre über die alte Valenzlehre. Sie entspricht nämlich gerade der Raumformel, die von der Elektronenvalenzlehre gefordert wird (S dabei nicht in der Spitze, sondern in der Mitte eines Tetraeders). Nach der alten Valenzlehre, nach der der Sauerstoff durch Doppelbindung gebunden wäre, käme der Verbindung die Raumformel des Toluolcarbonsäure-äthylesters, $\text{O}=\text{C} < \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$, zu, die keine optischen Antipoden zuläßt.



gedeutet als nach HELLRIEGEL durch Übergang des B_4H_{10} in B_4H_8 , Spaltung des B_4H_8 in BH_3 und B_3H_5 und Assoziation des BH_3 zu B_2H_6 . Auch die Bildung der übrigen Borwasserstoffe erklärt sich, wie hier nicht näher ausgeführt sei, viel einfacher als durch die HELLRIEGEL'schen Annahmen.

Ein weiterer Mangel der HELLRIEGEL'schen Borbindungshypothese ist die dabei auftretende Mehrdeutigkeit. So kann man z. B. den Borwasserstoff B_5H_9 als Assoziationsprodukt aus BH_3 und B_4H_6 oder als solches aus B_2H_4 und B_3H_5 betrachten. Die Feststellung, daß der Aufbau aus BH_3 und B_4H_6 nicht in Frage komme, weil mit der Anwesenheit von BH_3 -Gruppen Zersetzlichkeit verknüpft sei und B_5H_9 ja zu den beständigen Borwasserstoffen gehöre, ist nicht stichhaltig; denn danach müßte B_2H_6 außerordentlich zersetzlich sein, weil es aus zwei BH_3 -Resten besteht, während es in Wirklichkeit zu den beständigsten Borwasserstoffen gehört.

Ganz entschieden muß man sich schließlich gegen die von HELLRIEGEL auf seine Assoziationshypothese gegründete Nomenklatur wenden. Solange die Struktur der Borwasserstoffe nicht eindeutig feststeht, muß sich die Nomenklatur unbedingt von jeder Hypothese freihalten. Unabhängig von jeder Hypothese ist aber nur die experimentell einwandfrei festgestellte Zusammensetzung der Borwasserstoffe: Alle beständigen Borwasserstoffe (B_2H_6 , B_5H_9 , B_6H_{10} , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$) entsprechen der Formel B_nH_{n+4} , alle zersetzlichen (B_4H_{10} , B_5H_{11}) der Formel B_nH_{n+6} . Man bezeichnet daher die ersteren in Anlehnung an den Vorschlag A. STOCK's zweckmäßig als Borane (Diboran, Pentaboran usw.), die letzteren als Dihydro-borane (Dihydro-tetraboran, Dihydro-pentaboran), sofern man nicht mit den Formeln allein auskommt.

2. Die Tatsache, daß das Bortrimethyl im Unterschied zum BH_3 keine Neigung zur Assoziation aufweist, wird von HELLRIEGEL damit „erklärt“, daß die sechs Elektronen des Bors im $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ durch die Raumbeanspruchung der Methylgruppen „abgedrängt“ werden und so „die Struktur auf der CH_3 -abgewandten Seite schließen“, so daß die Bestätigung der Borbindung unterbleibt. Auch die Tatsache, daß der Borwasserstoff B_5H_9 keine Borbindung mehr eingeht, wird damit gedeutet, daß infolge der Fünfringbildung

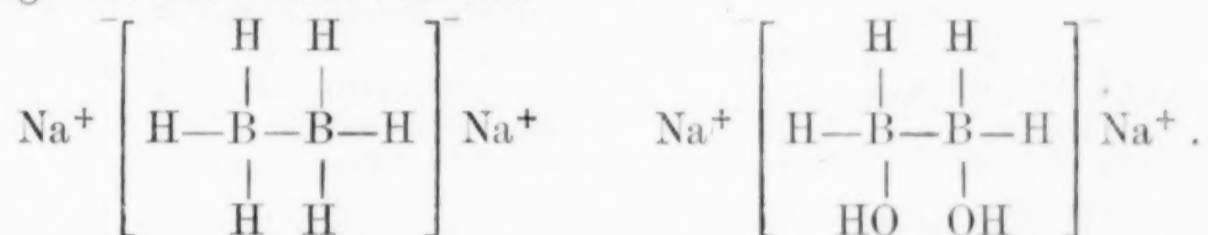
die Valenzrichtungen „auseinandergelegt“ werden und dadurch die „offene Struktur“ zu einer „geschlossenen“ wird. Schon hier erheben sich Bedenken. Entsprechend den beim B_5H_9 gemachten Annahmen sollte man nämlich erwarten, daß auch im B_5H_7 , aus dem sich HELLRIEGEL das $B_{10}H_{14}$ aufgebaut denkt, infolge der Fünfringbildung die Fähigkeit zur Borbindung aufgehoben, zum mindesten aber stark geschwächt sei, da hier ja die von HELLRIEGEL an Hand des B_5H_9 aufgestellten Vorbedingungen für ein „indifferentes Verhalten des Mittelatoms“, nämlich die „Auseinanderlegung der Normalvalenzrichtungen“ und die Anwesenheit von „Endatom-Borbindungen“ erfüllt sind. Das Gegenteil ist aber der Fall. $B_{10}H_{14}$ gehört zu den beständigsten Borwasserstoffen, die wir kennen; die Borbindung muß hier besonders stark sein. Wenn HELLRIEGEL demgegenüber schreibt: „Die auffallende Stabilität des großen $B_{10}H_{14}$ -Moleküls wie auch die des B_5H_9 erklärt sich so in sehr einleuchtender Weise durch das Vorkommen von intramolekulare Stabilisierung gewährenden Fünfringen“, so fragt man sich verwundert, welchen Wert eine Hypothese haben soll, die je nach Bedarf da eine außerordentliche Stärkung der Borbindung „voraus“ sagt, wo sie gerade vorher aus genau denselben Gründen eine außerordentliche Schwächung errechnet hat.

Nach HELLRIEGEL's Hypothese sollte man weiterhin erwarten, daß ebenso wie das $B(CH_3)_3$ auch das $C(CH_3)_3$ in freier Form existierte. Denn da in der Außenschale des Kohlenstoffs ein Elektron mehr als beim Bor enthalten ist, sollte die Struktur hier noch leichter als beim Bor durch raumbeanspruchende Gruppen zu „schließen“ sein, wie dies ja von HELLRIEGEL auch für das Triphenylmethyl angenommen wird. Das ist aber bekanntlich durchaus nicht der Fall. $C(CH_3)_3$ „assoziiert“ sich sofort zu $(CH_3)_3C-C(CH_3)_3$. Nimmt man aber mit HELLRIEGEL an, daß die Bindung der beiden Reste hier „unter dem Symmetriezwange der Achterschale“ erfolgt, so ist nicht einzusehen, warum man diesen Zwang nicht auch beim $B(CH_3)_3$ und bei den Borwasserstoffen annehmen soll, da sich die Achterschale ja ganz einfach erreichen läßt. Die Borwasserstoffe lassen sich dann zwanglos in die große Körperklasse der übrigen flüchtigen Wasserstoffverbindungen einreihen, und diese Lösung ist doch sicherlich befriedigender als die Einführung einer für eine ganz spezielle Gruppe von etwa 10 Verbindungen gültige neue Bindungsart, „die zweckmäßig als Borbindung in die Terminologie der Valenzlehre eingeführt wird“.

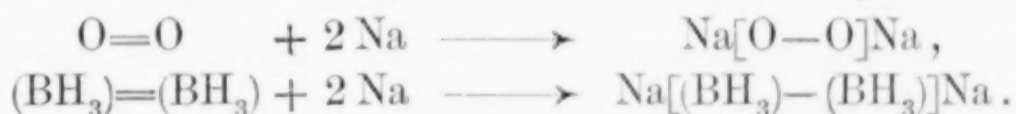
Auch die Tatsache, daß nach der Borbindungshypothese eine

Reihe von Isomeren und neuen Verbindungstypen dadurch zu erwarten sind, daß der Ringschluß in verschiedener Weise erfolgt und daß (z. B. beim B_5H_7) die „Zwischenatome“ vor den „Endatomen“ oder „Mittelatomen“ „Gelegenheit haben, eine Borbindung zu schließen“, ist ein Mangel der HELLRIEGEL'schen Auffassung, da experimentell von solchen Verbindungen keine Andeutung gefunden worden ist.

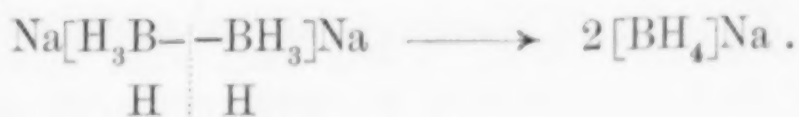
Ebenso muß man sich gegen die Deutung der von den Borwasserstoffen abgeleiteten Derivate wenden. So wird z. B. die Verbindung $B_2H_6 \cdot 2Na$ als Additionsprodukt aus Natriumatomen und Diboran, die Verbindung $B_2H_4(OH)_2 \cdot 2Na$ dagegen als ein Natriumionenthaltendes Salz abgeleitet, während die vollkommene Analogie in den physikalischen und chemischen Eigenschaften der beiden Verbindungen mit Sicherheit auf eine gleiche, und zwar salzartige Struktur schließen läßt:



3. HELLRIEGEL wendet sich im Rahmen seiner Abhandlung auch gegen die in einer meiner Arbeiten vorgeschlagene Erweiterung des GRIMM'schen Hydridverschiebungssatzes auf das Bor. Nach seiner Meinung ist der Hydridsatz auf das Bor nicht anwendbar, weil für die danach geforderte Ähnlichkeit zwischen BH_3 und O von mir „keine weiteren Beweise“ gebracht werden können, „als daß BH_3 ebensowenig wie O im ‚atomaren‘ Zustande existieren kann“. Solcher Beweise gibt es aber durchaus noch weitere. So zeigt uns z. B. die Bildung der schon erwähnten Additionsverbindung $B_2H_6 \cdot 2Na$ besonders schön die Analogie zwischen O und BH_3 :



Zugleich haben wir in dieser Verbindung ein sehr nahe verwandtes Derivat der von HELLRIEGEL vermißten und daher als Einwand gegen die Anwendbarkeit des Hydridsatzes angeführten Verbindung $[BH_4]Na$ vor uns. Wir brauchen ja nur die Borbindung durch naszierenden Wasserstoff zu lösen (was, wie die Bildung von B_2H_6 aus B_4H_{10} zeigt, sehr leicht auszuführen ist), um zu diesem Körper zu gelangen:



Daraus, daß dieser Versuch bis jetzt noch nicht ausgeführt wurde, kann man wohl dem Hydridsatz keinen Vorwurf machen, ganz abgesehen davon, daß man aus dem Fehlen einer zu erwartenden Verbindung doch nicht einfach auf die Nichtigkeit des Hydridsatzes schließen darf; dann müßte man ja auch die Anwendbarkeit z. B. auf den Stickstoff abstreiten, weil eine dem Sauerstoff entsprechende Verbindung $\text{HN}=\text{NH}$ fehlt.

Der beste Beweis für die Anwendbarkeit des Hydridsatzes auf das Bor ist aber die große Ähnlichkeit des Diborans und Äthylens in den physikalischen und chemischen Eigenschaften:

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$		$\text{H}_3\text{B}=\text{BH}_3$	
schmilzt bei	104° abs.	schmilzt bei	107° abs.
siedet bei	170° „	siedet bei	180° „
bildet ein Bromid v. Siedepunkt	289° „	bildet ein Bromid v. Siedepunkt	283° „
addiert HCl , HBr , HJ (AlX_3 als Katalysator)		addiert HCl , HBr , HJ (AlX_3 als Katalysator)	
addiert Cl_2 , Br_2 , J_2		addiert Cl_2 , Br_2 , J_2	
addiert Natrium		addiert Natrium	
addiert Verbindungen des Typus HOX		addiert Verbindungen des Typus HOX	
entfärbt Permanganatlösung usw.		entfärbt Permanganatlösung usw.	

Diese Ähnlichkeit beweist ganz deutlich, daß im Äthylen und Diboran dem Hydridsatz entsprechend sehr nahe verwandte Verbindungen vorliegen, und zeigt erneut den Unwert der HELLRIEGELschen Hypothese, nach der das Äthylen eine normale Valenzverbindung, das Diboran aber zwei durch Assoziation verknüpfte BH_3 -Reste darstellt, nach der also beide Verbindungen im strukturellen Bau grundverschieden sind.

Was schließlich die Boralkyle betrifft, so sei hier, um der demnächst erscheinenden zusammenfassenden Darstellung des gesamten Borwasserstoffproblems nicht vorzugreifen, nur so viel gesagt, daß sie dem Hydridsatz entsprechend im Elektronenbau auch nicht das geringste mit dem Sauerstoffatom gemeinsam haben. Die von HELLRIEGEL festgestellte Unähnlichkeit in den Eigenschaften von BR_3 und O ist daher eher alles andere als ein Beweis gegen die Anwendbarkeit des Hydridsatzes.

Karlsruhe, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Januar 1930.

Über die Borwasserstoffe und Triphenylbor-Natrium.

VON FRANZ FALTIS.

Die Niederschrift der folgenden Ansichten über den Aufbau der Borhydride, deren Kenntnis wir der Experimentierkunst A. Stock's¹⁾ verdanken, war schon vollendet, als die Arbeit von W. HELLRIEGEL: Strukturprinzipien der Borwasserstoffverbindungen²⁾ erschien. Unabhängig voneinander hat sich uns die Überzeugung aufgedrängt, daß der Aufbau derselben auf die einfachen, der normalen Dreiwertigkeit des Bors entsprechenden Hydride B_nH_{n+2} zurückgeführt werden muß. Aber im übrigen gehen unsere Auffassungen doch so weit auseinander, daß die Veröffentlichung meiner Ansichten nicht überflüssig erscheint. Nur die Einleitung konnte weggelassen werden, da das von HELLRIEGEL über das Prinzip der autonomen Ableitung der Strukturgesetze Gesagte ausgezeichnet ist und keiner Ergänzung bedarf. Einige Zusätze wurden später eingefügt, um Gegenteiliges zur Auffassung von HELLRIEGEL gegebenenfalls zu begründen.

Da Bor 3 Valenz-Elektronen besitzt, ist es gegenüber Wasserstoff dreiwertig. Die von Stock vorübergehend diskutierte Annahme, daß aus Gründen der Oktetterfüllung BH_5 zu erwarten wäre, widerspricht der Erfahrungstatsache, daß die Koordinationszahl aller Elemente der ersten Periode maximal 4 ist und weiter der „Zweierregel“ von LEWIS. Die primären Borwasserstoffe sind also BH_3 , B_2H_4 , B_3H_5 usw. Sie bilden sich bei der Zersetzung von Bormagnesium mit Salzsäure, ähnlich der homologen Reihe der Hydride SiH_4 bis Si_6H_{14} aus Siliciummagnesium oder dem Paar PH_3 und P_2H_4 aus Phosphormagnesium.

Die Tendenz zur Herausbildung des Elektronenoktetts und der Erfüllung der Koordinationszahl 4 bewirkt, etwa im Sinne von F. EPHRAIM³⁾, ein Zusammentreten von zwei BH_3 zu $H_3B \cdot BH_3$,

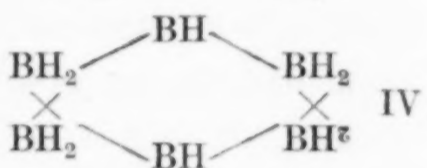
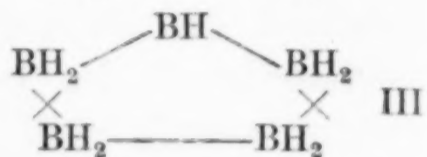
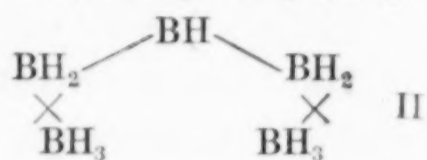
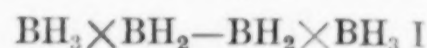
¹⁾ Letzte Arbeit: A. STOCK u. E. POHLAND, Ber. 62 (1929), 90.

²⁾ W. HELLRIEGEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 65.

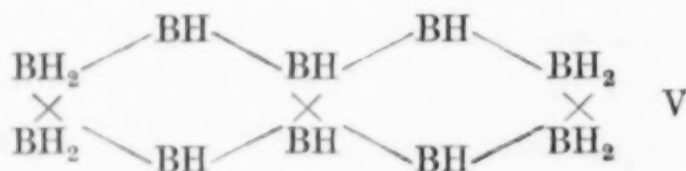
³⁾ F. EPHRAIM, Helv. chim. Acta 11 (1928), 1094; vgl. auch E. WIEBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 173 (1928), 199; Helv. chim. Acta 12 (1929), 225.

einer eigentümlichen Bindungsweise, bei der 4 Valenzelektronen sowohl die Verkettung beider B-Atome, sowie gleichzeitig (durch je 1 Paar) die Bindung je eines H-Atoms bewirken: $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & \vdots & \vdots \\ & \text{B} & \vdots & \text{B} \\ & \vdots & \vdots \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$ Die vier normal gebundenen H-Atome liegen in einer Ebene (Valenzwinkel 120°), entsprechen also der Gruppierung $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ sterisch vollkommen, die leicht beweglichen zwei H-Atome hingegen über und unter dieser Ebene.

B_2H_4 hingegen sättigt sich im obigen Sinn vollständig durch zweimaliges Herantreten vom BH_3 (das jedenfalls als Hauptprodukt entsteht) ab, und es bildet sich B_4H_{10} (I). Beim Boran B_3H_5 besitzen die Endatome wie bei einem konjugiert-ungesättigtem System in der organischen Chemie das größte Sättigungsbestreben; es entsteht durch Aufnahme von zweimal BH_3 das Hydrid B_5H_{11} (II). Das Primärboran B_3H_5 kann sich aber auch durch Herantreten von $\text{BH}_2\text{—BH}_2$ oder auch eines zweiten Moleküls B_3H_5 absättigen: es bilden sich die cyclischen Borane B_5H_9 (III) und B_6H_{10} (IV).



Das vorhin erwähnte Hydrid B_5H_{11} ist nach Stock's Beobachtungen besonders unbeständig und geht rasch unter Wasserstoffabgabe in das Borhydrid $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ über, welches aus zwei Primärboranen B_5H_7 aufgebaut zu denken ist. Wahrscheinlich läuft die Wasserstoffabgabe stufenweise ab: es bildet sich nach dem früher Gesagten zunächst $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{BH}_2\text{—BH—BH—BH}_2 \cdot \text{BH}_2\text{—BH—BH—BH}_2 \cdot \text{BH}_3$. Weitere Abgabe von zweimal zwei Wasserstoffen führt dann unter Assoziation der endständigen Boratome zum cyclischen System V,



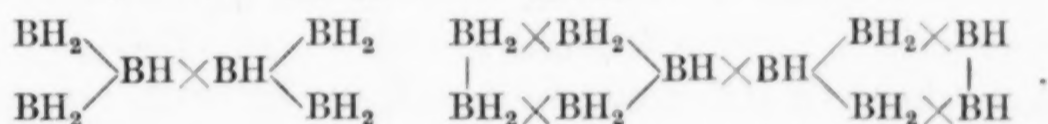
in welchem auch Bindung der bei den mittleren Boratome eintritt, in diesem Falle begünstigt durch die sterischen Verhältnisse. So erklärt sich zwanglos das Vorkommen der Borhydride I und III—V im „Rohgas“.

Das einfachste Boran B_2H_6 wurde von Stock nicht unter den Produkten der Zersetzung des Magnesiumborids durch Säuren gefunden, sondern erst später beim Studium der Selbstzersetzung von B_4H_{10} ; dieses zerfällt langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur in

borreichere Hydride und Wasserstoff von sehr starkem Reduktionsvermögen. Verläuft dieser Zerfall bei nicht zu hoher Temperatur, wird ein großer Teil des noch unveränderten B_4H_{10} zum wasserstoffreichsten Hydrid BH_3 bzw. B_2H_6 reduziert (wie Si_2H_6 durch zerfallendes B_4H_{10} zu SiH_4). Daß dieses in den aus Magnesiumborid gewonnenen flüchtigen Produkten nicht auftritt, obwohl es als Hauptprodukt dieser Zersetzung zu erwarten wäre, ist nach STOCK¹⁾ in der besonderen Empfindlichkeit dieses Borans gegen Wasser begründet: in einigen Sekunden tritt vollständige Hydrolyse zu Borsäure und Wasserstoff ein.

Die hier vertretene Auffassung, daß die Endatome der Primärborane besonders zur Assoziation neigen bzw. nur diese Verkettungen stabil sind, scheint mir gerade im Sinn dessen, was W. HELLRIEGEL die autonome Ableitung der Strukturprinzipien nennt, einen wesentlichen Vorteil zu bieten; denn so wird das Nichtauftreten von Isomeren oder von anderen möglichen Kombinationen der Primärborane erklärt. Nach HELLRIEGEL's Anschauungen wäre ja z. B. die Existenz

einer Verbindung $B_4H_8 = \begin{matrix} BH_2 \\ > BH \times BH_3 \\ BH_2 \end{matrix}$ sowie das Auftreten von Isomeren bei den Borhydriden B_6H_{10} und $B_{10}H_{14}$ zu erwarten:



Erstere Formel schreibt HELLRIEGEL dem von STOCK aufgefundenem Boran B_6H_{10} zu; eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten brächte sofort die Untersuchung der Einwirkung von Ammoniak auf dieses Borhydrid; Addition von $4NH_3$ würde, wie später ausgeführt wird, für die cyclische Formel, Aufnahme von $2NH_3$ für die Formel von HELLRIEGEL sprechen.

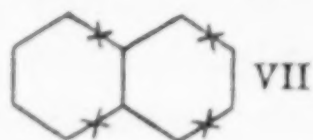
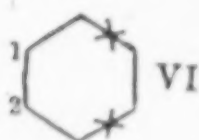
Der zum Teil verblüffend leicht vor sich gehende Übergang der Borane ineinander oder in neue Verbindungen ist in erster Linie auf den Übergang der gesättigten (oder eigentlich an Wasserstoff übersättigten) Systeme in die wasserstoffärmeren Primärborane zurückzuführen, die sich dann wieder gesetzmäßig weiter kondensieren.

Bei der langsamen Zersetzung des Borans B_2H_6 bei Zimmertemperatur, welche ausschließlich zu B_5H_{11} und $B_{10}H_{14}$ führt²⁾, ist jedenfalls letzteres das Produkt der Wasserstoffabspaltung und Kondensation. B_2H_6 geht in B_2H_4 über, welches zu $B_2H_4 \cdot B_2H_4$ unter

¹⁾ A. STOCK u. K. FRIEDERICI, Ber. 46 (1913), 1970.

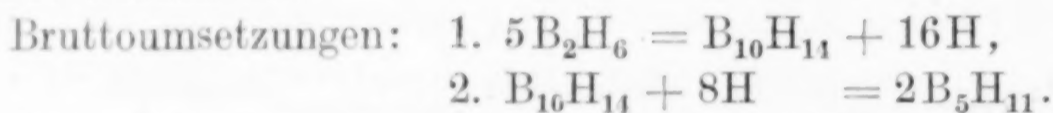
²⁾ A. STOCK u. W. SIECKE, Ber. 57 (1924), 574; STOCK u. POHLAND, Ber. 59 (1926), 2210.

teilweiser Absättigung zusammentretend sofort weiter in das Primärboran B_4H_6 übergeht. Dieses vereinigt sich mit einem gleichzeitig entstehenden Molekel B_2H_4 zum cyclischen Gebilde VI, an dessen



beide mittelständigen Boratome 1 und 2 sich noch ein weiteres Molekel B_4H_6 unter Absättigung seiner Enden locker assoziieren kann (VII). Oder es sättigen sich zuerst zwei Primärborane B_4H_6 an je einem Ende ab, wobei es aus sterischen Gründen nicht zum Ringschluß kommen wird. Durch Herantreten eines weiteren Moleküls B_2H_4 kann die Vollsättigung unter Ringschluß erfolgen (VIII). Unter Abgabe und Wanderung von Wasserstoff tritt dann sofort Übergang von VII und VIII in das symmetrischer gebaute stabile System $B_{10}H_{14}$ (V) ein.

Das Hydrid B_5H_{11} entsteht erst sekundär durch reduktive Spaltung von $B_{10}H_{14}$ (Zerfall des Moleküls in zwei wasserstoffreichere gesättigte Hälften) unter dem Einfluß des naszierenden Wasserstoffs, wie es früher für die Bildung von B_2H_6 aus zerfallendem B_4H_{10} ausgeführt worden ist.



Der rascher vor sich gehende Zerfall bei höheren Temperaturen geht dieselben Bahnen, nur scheint sich B_5H_{11} unter diesen Umständen zu höhermolekularen, wasserstoffärmeren Produkten zu kondensieren¹⁾.

Anders verläuft die Zersetzung des viel unbeständigeren B_4H_{10} . Bei tiefer Temperatur bildet sich neben höheren Kondensationsprodukten überwiegend B_2H_6 durch Hydrierung von B_4H_{10} ; bei 100° und höher tritt neben B_2H_6 immer reichlicher B_5H_9 (und $B_5H_{>9}$) auf. Die Bildung dieses Körpers möchte ich wieder als sekundäres Ergebnis der Hydrierung des Kondensationsproduktes von B_4H_{10} auffassen: B_4H_{10} zerfällt in das Primärboran B_4H_6 . Während weder dieses noch die nächste Aggregationsstufe $B_4H_6 \cdot B_4H_6$ aus sterischen Gründen sich intramolekular absättigen kann, geschieht dies nach Zusammentreffen von 3 B_4H_6 unter weiterer Abgabe von 2 Wasser-

stoffatomen und Übergang in das stabile System



$B_{12}H_{16}$ (IX). Dieses ist ähnlich wie $B_{10}H_{14}$ als verdoppeltes Primär-

¹⁾ A. STOCK, K. FRIEDERICI u. O. PRIESS, Ber. 46 (1913), 3354.

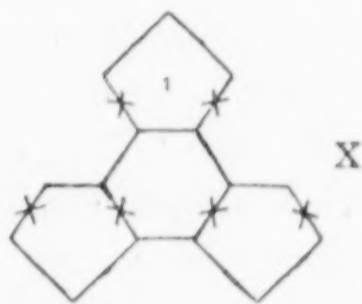
boran B_6H_8 aufzufassen, in dem zweimal Innenbindung zwischen mittelständigen Boratomen anzunehmen ist, erzwungen durch die räumlichen Verhältnisse im Molekül. Dieses hypothetische Borhydrid liegt wahrscheinlich in dem farblosen schwefelkohlenstofflöslichen nichtflüchtigen Boran vor, welches Stock immer beim gelinden Erwärmen von B_4H_{10} beobachtet hat. Bei höherer Temperatur wandelt es sich unter weiterer Abgabe von Wasserstoff in gelbes, schwefelkohlenstoffunlösliches Boran um. Der weiße Körper hat nach Stock's Beobachtung das Molekulargewicht 142 (die Formel $B_{12}H_{16}$ verlangt 146) und ist daher nach ihm aus 12 Boratomen aufgebaut.

Es wird durch den naszierenden Wasserstoff zum Teil zu den einfacheren Boranen B_5H_9 und B_2H_6 zerlegt, die im Gesamtmolekül bereits präformiert sind.

Bruttoumsetzungen:

1. $3B_4H_{10} = B_{12}H_{16} + 14H$,
2. $B_{12}H_{16} + 8H = 2B_5H_9 + B_2H_6$.

Beim sehr langsamen Zerfall von B_5H_9 bei gewöhnlicher Temperatur tritt neben Wasserstoff derselbe feste weiße Boran mit 12 Boratomen auf¹⁾. Dieser Übergang hängt vielleicht mit dem früher über die geringe Stabilität der Assoziationen an mittelständigen Boratomen Gesagten zusammen. Es bildet sich etwa primär aus 3 Molekülen B_5H_9 unter Abgabe von 6 Wasserstoffatomen das Kondensationsprodukt $B_{15}H_{21}$ (X). Die isolierte Primärborangruppe $BH_2-BH-BH_2$ im Ring 1, der ohnehin eine gewisse Spannung aufweist (vgl. das später bei der Umwandlung von B_6H_{10} Ausgeführte), löst sich stufenweise ab und tritt mit dem freien Ende eines zweiten ebenso umgewandelten Moleküls zu $R \cdot BH_2-BH-BH_2 \cdot BH_2-BH-BH_2 \cdot R$, bzw. unter Wasserstoffabgabe zu $R \cdot BH_2-(BH)_4-BH_2 \cdot R$ zusammen. Durch nochmalige einseitige Ablösung dieser sechsgliedrigen Kette kommt es zur Bildung des großen Komplexes $R \cdot BH_2-(BH)_4-BH_2 \cdot BH_2-(BH)_4-BH_2 \cdot R$, der rasch in die zwei stabilen Moleküle IX ($B_{12}H_{16} = R$) und die Kette $B_{12}H_{16}$ zerfällt, die sich sofort unter Ringschluß zu einem dritten Molekül IX stabilisiert.

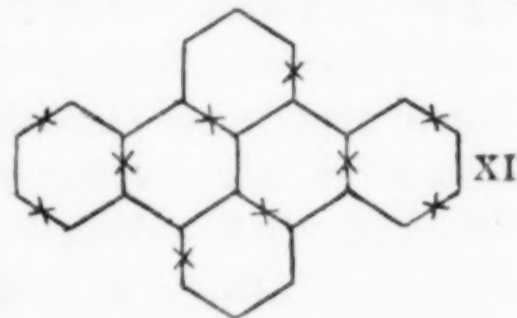


W. HELLRIEGEL sucht den verschiedenen Verlauf des thermischen Zerfalls von B_2H_6 und B_4H_{10} auf Grund von Dissoziationen und Assoziationen der Bruchstücke zu neuen Gebilden zu erklären. So

¹⁾ A. STOCK u. W. SIECKE, Ber. 57 (1924), 570.

nimmt er z. B. die Vereinigung von B_2H_4 und B_2H_6 zu B_4H_{10} an, was mir wegen des vollständig gesättigten Charakters von B_2H_6 äußerst gezwungen erscheint. Zur Annahme einer Dissoziation von B_2H_6 in zweimal BH_3 hat man anderseits kein Recht, da Stock einwandfrei nachgewiesen hat, daß B_2H_6 bis 155° keine Spur einer Dissoziation zum Primärboran BH_3 zeigt. Nur irreversibler Zerfall unter Bildung von Wasserstoff läßt sich über 100° an beobachten¹⁾. Dasselbe gilt bezüglich der Annahme einer Bildung von B_5H_{11} durch Assoziieren von B_3H_5 und B_2H_6 . Auch die Wahrscheinlichkeit des Zerfalles vom B_4H_8 (?) zu BH_3 ($\rightarrow B_2H_6$) und B_3H_5 ($\rightarrow B_6H_{10}$) oder gar die der Umsetzung $B_3H_5 + B_4H_{10} = B_5H_9 + 2BH_3$ möchte ich ablehnen. B_6H_{10} scheint im übrigen, wie ich aus den Angaben Stock's entnehme, nur in „Rohgas“ mit Sicherheit nachgewiesen zu sein²⁾.

Einige Worte noch über den auffallend glatten Übergang von B_6H_{10} in einheitliche gelbe Kristalle, welcher bei Zimmertemperatur im Verlauf einiger Monate vollständig wird.²⁾ Dies zeugt von wesentlich geringer Beständigkeit im Vergleich zu B_5H_9 und scheint gegen die Auffassung desselben als cyclisches Gebilde zu sprechen. Die Erklärung liegt vielleicht in folgendem: Die Verteilung der Substituenten in der Gruppe $-BH-$ (ohne viertes Valenzelektronenpaar) ist naturgemäß in einer Ebene anzunehmen, wodurch sich der Valenzwinkel 120° ergibt, die Gruppe $-BH_2 \cdot BH_2-$ hingegen ist sterisch wohl einer Doppelbindung im Sinne der organischen Chemie gleichzusetzen. Daher kann der selbst vollständig spannungsfreie 6-Ring im Gegensatz zum 5-Ring (in B_5H_9) wabenartig zu wiederum spannungsfreien vielkernigen Gebilden zusammentreten, deren Atome alle in einer Ebene liegen mit Ausnahme der locker gebundenen H-Atome, die über bzw. unter dieser sich befinden. So kommt es etwa zur Bildung von XI, begünstigt durch die Tendenz der Borane, sich unter Wasserstoffabgabe weiter zu kondensieren (aromatische Struktur). Ein Körper dieser Art von der Zusammensetzung $B_{24}H_{34}$ wies das von Stock ermittelte Verhältnis vom Bor- zu Wasserstoff (1:1.4) auf und hätte das Molekulargewicht 293, während Stock für die gelben Kristalle in Benzollösung ein solches von 320 gefunden hat.



¹⁾ A. Stock u. E. Kuss, Ber. 56 (1923), 799.

²⁾ A. Stock u. E. Kuss, Ber. 56 (1923), 802.

Die diesen Anschauungen zugrunde gelegte eigentümliche Art der Absättigung durch Zusammentreten von 2—BH_2 zu $\text{—H}_2\text{B}\cdot\text{BH}_2\text{—}$ scheint an das Vorhandensein des leichten und beweglichen Wasserstoffatoms gebunden zu sein. $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ oder BCl_3 zeigt keine Andeutung einer solchen Assoziation. Doch sind die beiden Wasserstoffatome, die in der Atomgruppierung $\text{—BH} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ :: \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{BH—}$ durch ein Valenzelektronenpaar im Molekülverband gehalten werden, das zugleich die Bindung der beiden Boratome bewirkt, sehr locker gebunden und werden sehr leicht abgegeben.

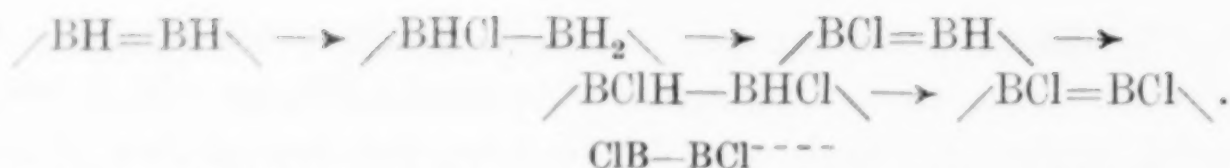
Beim Zusammenbringen mit Ammoniak geschieht dies derart, daß Wasserstoff als Ion austritt und von NH_3 unter Bildung von NH_4^+ aufgenommen wird; es bildet sich, wie schon E. WIEBERG¹⁾ am Beispiel des B_2H_6 ausgeführt hat, das Anion $\text{BH}_2=\text{BH}_2^-$ mit echter Doppelbindung, dem 2NH_4^+ gegenüberstehen, d. h. es bilden sich Verbindungen von salzartigem Charakter. Die hier zur Diskussion gestellten Formeln stehen in bester Übereinstimmung mit den von STOCK gefundenen Verhältnissen zwischen Boran und addiertem NH_3 : auf jede mit \times bezeichnete Stelle im Molekül, die sozusagen mit 2 Wasserstoffatomen überladen ist, entfallen 2NH_3 , also $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{B}_4\text{H}_{10} \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{B}_5\text{H}_9 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{B}_{10}\text{H}_{14} \cdot 6\text{NH}_3$. Das zuletzt angeführte salzartige Ammin dissoziiert allerdings schon bei Zimmertemperatur thermisch in seine Komponenten.

Eine Ausnahme macht nur das auch sonst sehr unbeständige B_5H_{11} , das sich, wie STOCK gezeigt hat²⁾, unter dem katalytischen Einfluß von NH_3 zuerst unter Abgabe von H_2 zu B_5H_9 stabilisiert und dann normal weiter reagiert.

Daß sich hier wirklich eine Doppelbindung herausgebildet hat, macht das Verhalten von B_5H_9 einerseits und von $\text{B}_5\text{H}_9 \cdot 4\text{NH}_3$ andererseits gegen HCl wahrscheinlich. Ersteres reagiert nicht mit HCl unter Substitution, auch nicht bei Gegenwart von AlCl_3 als Katalysator; $\text{B}_5\text{H}_9 \cdot 4\text{NH}_3$ hingegen nimmt glatt 4Cl unter Abgabe von 4H in der für die Silicium- und Borchemie charakteristischen Weise auf. Bei diesem scheinbaren Substitutionsprozeß handelt es sich vielleicht um zweimalige Addition von HCl an die Doppelbindung, Abgabe von H_2 und Wiederherstellung der Doppelbindung:

¹⁾ E. WIEBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. **173** (1928), 199; Helv. chim. Acta **12** (1929), 225.

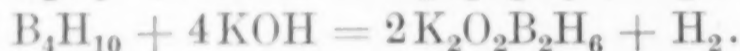
²⁾ A. STOCK u. E. POHLAND, Ber. **59** (1926), 2211.



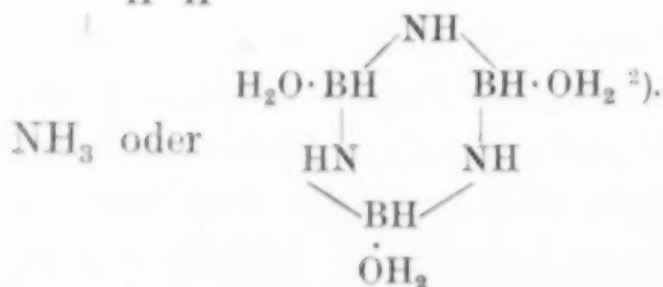
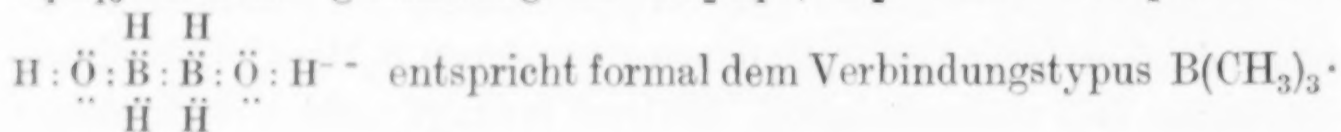
Man kann das Endprodukt $\text{ClB} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{BH} \\ \diagdown \end{array} \text{BCl}$ auch auffassen als das Ammoniumsalz der Pentaborchlorwasserstoffsäure mit an das ungesättigte Primärboran $\text{B} \begin{array}{c} \text{B-B} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{BH} \end{array} \text{B}$ koordinativ gebundenen 4 Chlor-
ionen. Damit hängt es vielleicht zusammen, daß die glatte Substitution mit ClH hier wie in den analogen anderen Fällen¹⁾ immer bei einer Cl-Zahl stehen bleibt, die gleich ist der Zahl der in der Verbindung vorhandenen NH_4 -Ionen.

Bei den beständigeren höheren Boranen (von B_5H_9 an) dürfte auch die Bildung der Unterborsäuren nach demselben Prinzip vor sich gehen, da sie von Laugen zunächst ohne H-Entwicklung aufgenommen werden. H-Ion vereinigt sich mit OH-Ion^- zu H_2O , K^+ steht dann dem ungesättigten Anion, etwa $\text{B}_5\text{H}_5^{--}$ gegenüber. Daneben kann natürlich noch Addition von H_2O an die Doppelbindung oder koordinative Anlagerung desselben an $-\text{BH}-$ eintreten.

Bei B_2H_6 und B_4H_{10} verläuft die Einwirkung von Lauge anders und zwar unter Entwicklung von Wasserstoff:



Es wird in beiden Fällen dasselbe kristallisierte Hypoborat erhalten. Hier werden also aus B_2H_6 die beiden locker gebundenen Wasserstoffe atomar abgegeben und statt dessen tritt Oktetterfüllung durch koordinative Bindung von 2OH^- an das Primärboran B_2H_4 ein. B_4H_{10} zerfällt gleichzeitig in $2\text{B}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$. Das komplexe Ion

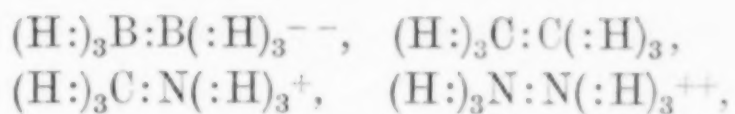


Die Aufnahme von 2Na durch B_2H_6 und Bildung der Verbindung $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot \text{Na}_2$ bedeutet wieder in Übereinstimmung mit WIEBERG

¹⁾ A. STOCK u. W. SIECKE, Ber. 57 (1924), 572; A. STOCK u. E. POHLAND, Ber. 59 (1926), 2211, 2214.

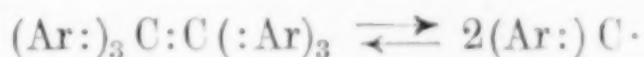
²⁾ A. STOCK u. E. POLAND, Ber. 59 (1926), 2221.

den Übergang der Pseudodoppelbindung in eine einfache, d. h. Übernahme der Valenzelektronen der beiden Na-Atome und Herausbildung des Anions $\text{H}_3\text{B}-\text{BH}_3^{--}$. Man beachte die Reihe



in welcher die Herausbildung der analog gebauten nach dem Oktettprinzip möglichen Verbindungstypen mit verschiedenartiger Ionisierung (Aufnahme oder Abgabe von Elektronen) Hand in Hand geht.

Die Verbindung $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot \text{Na}_2$ führt hinüber zum Triphenylbor-natrium $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Na}$, welches von E. KRAUSE¹⁾ beschrieben worden ist. Sein Aufbau muß natürlich auf einem ganz anderen Prinzip beruhen, da Triphenylbor wie Trimethylbor keine Neigung zur Bildung von Doppelmolekeln zeigt. Außerdem ist die Bildung dieser Natriumverbindung in charakteristischer Weise auf solche bororganische Verbindungen beschränkt, die drei aromatische Reste am Boratom tragen. Denn Trizyklohexylbor gibt zwar ebenso wie Trimethyl- und Triphenylbor mit NH_3 und organischen Basen koordinative Anlagerungsverbindungen, aber nur letzteres (bzw. Tri-p-tolyl-bor) liefert eine Na-Verbindung. Darin ist meines Erachtens auch die Bedeutung dieser Verbindung zu suchen, denn sie wirft ein Licht auf die Ursache der viel erörterten Radikalbildung aus den Hexaaryläthanen bzw. Tetraarylhydrazinen. Nicht übermäßige Valenzbeanspruchung ist die Ursache der Dissoziation dieser Verbindungen in die Radikale, sondern die Tendenz zur Bildung von $(\text{Ar:})_3\text{A}$, d. h. unter dem Einfluß der drei Aryl- (oder ähnlich wirkender ungesättigter) Gruppen gilt für das Zentralatom A nicht mehr die „Zweierregel“ von LEWIS, sondern dieses zeigt aus unbekannten Gründen das Bestreben, ein einzelnes Valenzelektron in der vierten Koordinationsstelle zu binden. Diese Tendenz drückt sich bei den arylierten Äthanen und Hydrazinen im Bestehen des Gleichgewichts



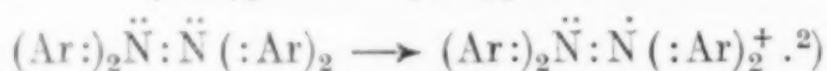
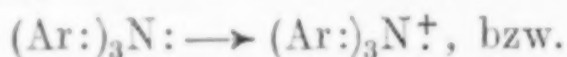
aus. In der Chemie der Borarylverbindungen kommt sie im Bestreben derselben zur Geltung, einwertige Metallatome oder das Radikal Triphenylmethyl koordinativ durch ein Elektron zu binden:

$(\text{Ar:})_3\text{B} \cdot \text{Na}$ (gelbe Nadeln) $\rightleftharpoons (\text{Ar:})\text{B}^-$ (der geringen Leitfähigkeit in Äther entsprechend), bzw. $(\text{Ar:})_3\text{B} \cdot \text{C}(:\text{Ar})_3$ (intensiv

¹⁾ E. KRAUSE u. H. POLACK, Ber. 59 (1926), 777; 61 (1928), 271.

rote Kristalle). Hier macht sich gegenüber den Boralkylverbindungen sogar erhöhte Valenzbestätigung geltend.

Die überraschende Ergänzung dieser Reihe liegt im Übergang der Triaryllamine durch Abgabe eines Elektrons in Triarylaminiumion beim Behandeln mit Cl_2O_8 vor. Das so entstehende tiefblaue Perchlorat zeigt alle Eigenschaften eines echten Salzes¹⁾.



Es liegt also in $(\text{Ar})_3\text{B}^-$, $(\text{Ar})_3\text{C}$ und $(\text{Ar})_3\text{N}^+$ eine ähnliche Reihe wie die oben angeführte ($\text{B}_2\text{H}_6^{--}$ bis $\text{N}_2\text{H}_6^{++}$) vor, nur ist ihr Sinn ein anderer. Nicht die Erfüllung des Elektronenoktetts wird hier durch Aufnahme oder Abgabe von Elektronen bewirkt, sondern unter dem Einfluß der Arylgruppen an den drei anderen Stellen der Koordinationssphäre die Besetzung der vierten durch ein Elektron.

¹⁾ E. WEITZ u. H. W. SCHWECHTEN, Ber. **60** (1927), 545.

²⁾ E. WEITZ u. H. W. SCHWECHTEN, Ber. **60** (1927), 1203.

Wien, Pharmazeutisch-chemisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Februar 1930.

Die Temperaturkoeffizienten von Dichte und innerer Reibung.

Von W. HERZ.

Nachdem ich vor kurzem gezeigt habe¹⁾, daß bei den meisten Stoffen die Temperaturkoeffizienten der Dichte und des Brechungsquotienten ein konstantes Verhältnis zueinander aufweisen, durfte es ein gewisses Interesse beanspruchen, die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung mit derjenigen der Dichte zu vergleichen, da diese beiden Eigenschaften zweifellos in nahem Zusammenhange stehen. Bei den Dichten und Brechungsquotienten hatte ich die Größenveränderungen zwischen $\frac{7}{12}$ der absolut gezählten kritischen Temperatur T_k und $\frac{8}{12} T_k$ zum Vergleiche benutzt; wenn ich das Gleiche auch bei den inneren Reibungen durchführen will, ist leider das bekannte Tatsachenmaterial sehr klein. Nur bei den nachfolgenden acht Verbindungen sind die Dichten²⁾ und die inneren Reibungen³⁾ über ein genügend großes Bereich bekannt.

Der Ausdehnungskoeffizient α wurde aus zwei Dichtewerten d und d_1 nach der Formel

$$\alpha = \frac{1}{t_1 - t} \frac{d - d_1}{d_1}$$

und der Temperaturkoeffizient der inneren Reibung η entsprechend nach

$$\gamma = \frac{1}{t_1 - t} \frac{\eta - \eta_1}{\eta_1}$$

berechnet, wobei t_1 gleich $\frac{8}{12} T_k$ und t gleich $\frac{7}{12} T_k$ gesetzt wurden und d und d_1 bzw. η und η_1 die zu diesen beiden Temperaturen gehörigen Eigenschaften sind:

¹⁾ W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **180** (1929), 159.

²⁾ A. HEYDWEILLER, Wied. Ann. **55** (1895), 561; **59** (1896), 193; T. TITANI, Bull. chem. soc. Jap. **2** (1927), 95.

³⁾ Physikalisch-chemische Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, 5. Aufl. 271 ff.

	T_k	${}^{7/12}T_k$	$d_{7/12}$	${}^{5/12}T_k$	$d_{5/12}$	α	$\eta_{7/12}$	$\eta_{5/12}$	γ	$\gamma : \alpha$
Methylacetat . .	506,9	295,7	0,9305	337,9	0,8735	0,001546	0,00379	0,00248	0,01252	8,10
Kohlenstofftetra- chlorid	556,3	324,5	1,5327	370,9	1,4392	0,001400	0,00642	0,00393	0,01365	9,75
Fluorbenzol . .	559,75	326,5	0,9825	373,2	0,9233	0,001374	0,00415	0,00275	0,01090	7,93
Chlorbenzol . .	632,4	368,9	1,0242	421,6	0,9616	0,001235	0,00380	0,00260	0,00876	7,09
Benzol	561,7	327,6	0,8417	374,4	0,7913	0,001361	0,00407	0,00259	0,01221	8,97
Methyläther . .	467,0	272,3	0,7372	311,2	0,6919	0,001641	0,00292	0,00201	0,01164	7,09
Wasser	647,2	377,5	0,9553	431,4	0,9093	0,000386	0,00272	0,00176	0,01012	10,9
Methylalkohol .	516,3	301,2	0,7827	344,2	0,7436	0,001223	0,01025	0,00496	0,0248	20,3

Die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung ist durchgehend viel stärker als die der Dichte, und bei den ersten sechs Stoffen ist das Verhältnis beider Zunahmekoeffizienten recht ähnlich, besonders wenn man die bekannte Tatsache berücksichtigt, daß bereits sehr geringe Ungenauigkeiten in den experimentellen Angaben sehr große Unterschiede in den Koeffizienten zur Folge haben. Nur beim Alkohol ist das Verhältnis über doppelt so groß als bei den ersten Verbindungen, was wahrscheinlich an der Assoziation des Alkohols liegt, und auch bei dem assoziierten Wasser ist der Quotient zu hoch, wenn er auch nicht völlig aus dem Rahmen fällt.

Ein etwas größeres Material läßt sich gewinnen, wenn man die Temperaturabhängigkeiten der Viskosität und Dichte nicht über das Gebiet von ${}^{7/12}T_k$ bis ${}^{5/12}T_k$ bestimmt, sondern die Temperaturkoeffizienten bei ${}^{7/12}T_k$ ausrechnet. Ich bin dabei derart verfahren, daß ich von ${}^{7/12}T_k$ 5° nach oben und 5° nach unten gegangen bin und die diesen beiden Temperaturen zugehörigen Dichten und inneren Reibungen nach den vorher zitierten Literaturstellen ermittelt habe. Aus diesen Werten konnte ich ebenso wie zuvor α und γ berechnen; $t_1 - t$ ist immer gleich 10.

In der Tabelle stehen unter d_+ und d_- sowie η_+ und η_- die Dichten und inneren Reibungen bei ${}^{7/12}T_k + 5$ und ${}^{7/12}T_k - 5^\circ$.

	T_k	${}^{7/12}T_k$	d_+	d_-	α	η_+	η_-	γ	$\gamma : \alpha$
Pentan	470,4	274,4	0,6396	0,6490	0,001470	0,00273	0,00300	0,00989	6,73
Hexan	508,0	296,3	0,6522	0,6612	0,001380	0,00302	0,00332	0,00993	7,20
Heptan	540,05	315,0	0,6606	0,6693	0,001316	0,00320	0,00352	0,01000	7,60
Oktan	569,4	332,2	0,6661	0,6744	0,001246	0,00343	0,00377	0,00991	7,95
Methylformiat	487,2	284,2	0,9801	0,9946	0,001479	0,00369	0,00409	0,01084	7,33
Äthylformiat .	508,5	296,8	0,9112	0,9244	0,001449	0,00375	0,00415	0,01067	7,36
Propylformiat .	538,05	313,9	0,8759	0,8877	0,001347	0,00395	0,00437	0,01063	7,89
Methylacetat .	506,9	295,7	0,9239	0,9368	0,001396	0,00361	0,00399	0,01053	7,53
Äthylacetat . .	523,3	305,2	0,8799	0,8920	0,001375	0,00379	0,00421	0,01108	8,06
Propylacetat .	549,4	320,6	0,8522	0,8636	0,001338	0,00404	0,00449	0,01114	8,33
Methylbutyrat	554,5	323,4	0,8589	0,8701	0,001304	0,00392	0,00435	0,01071	8,21

	T_k	$^{7/12} T_k$	d_+	d_-	α	η_+	η_-	γ	$\gamma : \alpha$
Äthyläther . .	467,0	271,7	0,7322	0,7436	0,001557	0,00279	0,00307	0,01004	6,45
Benzol	561,7	327,6	0,8364	0,8473	0,001303	0,00401	0,00447	0,01147	8,80
Fluorbenzol . .	559,75	326,5	0,9765	0,9886	0,001239	0,00396	0,00436	0,01010	8,15
Chlorbenzol . .	632,4	368,9	1,0186	1,0298	0,001100	0,00365	0,00395	0,00822	7,47
Tetrachlor- kohlenstoff .	556,35	324,5	1,5238	1,5434	0,001286	0,00609	0,00684	0,01232	9,58
Wasser	647,2	377,6	0,9515	0,9584	0,000725	0,00258	0,00286	0,01085	14,97
Essigsäure . .	594,8	346,3	0,9856	0,9961	0,001065	0,00578	0,00645	0,01159	10,88
Methylalkohol	513,2	299,4	0,7815	0,7904	0,001139	0,00513	0,00587	0,01443	12,67
Äthylalkohol .	516,3	301,2	0,7784	0,7869	0,001092	0,00944	0,01134	0,02013	18,43
Propylalkohol	536,9	313,2	0,7831	0,7915	0,001073	0,01268	0,01592	0,02555	23,81

Die Zahlen bestätigen das anfängliche Ergebnis: die Temperaturzunahme ist für die inneren Reibungen immer wesentlich größer als für die Dichten; bei den gewöhnlichen Flüssigkeiten ist das Verhältnis beider Temperaturkoeffizienten nicht sehr verschieden, bei den letzten fünf Stoffen, die assoziiert sind, ist es merklich größer.

Breslau, *Physikalisch-chemische Abteilung der Universität,*
den 3. Februar 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Februar 1930.

Lösungsvolume und Ionenradien von Alkalihaloiden.

Von W. HERZ.

Nachdem ich in einigen Abhandlungen¹⁾ mit den Ionenmolekelvolumen der Alkalihaloide gearbeitet habe, die ich aus den Ionenradien berechnen konnte, lag es nahe, mit diesen Ionenmolekelvolumen die Lösungsmolekelvolumen der Salze in wäßriger Lösung zu vergleichen. Um diese Beziehungen einheitlich durchzuführen, wählte ich zu meinen Feststellungen die notwendigen Dichteangaben der Salzlösungen aus den Arbeiten nur eines Forschers aus, um sicher zu sein, daß alle experimentellen Grundlagen in gleichartiger Weise bestimmt sind. Sehr genaue Dichtewerte einiger wäßriger Alkalihaloidlösungen liegen von HEYDWEILLER²⁾ vor; seine Daten geben die Dichte bei 18° bezogen auf Wasser von 18° an. Die Lösungsmolekelvolumen der Salze ergeben sich in der Art, daß man zuerst aus der Salznormalität die Grammmenge Salz in der einem Liter entsprechenden Grammmenge Lösung (nach ihrer Dichte) berechnet und von letzterem Werte die erst ermittelten Gramme Salz abzieht, wodurch man die Gramme Wasser pro Liter Lösung erhält. Unter Berücksichtigung des Volums dieser Grammanzahl Wasser bei 18° folgt als Differenz gegen 1000 cm³ die Kubikzentimetermenge, die dem Salz zur Verfügung steht; mittels der AVOGADRO'schen Zahl ($6,06 \cdot 10^{23}$ Molekeln pro Mol) kommt man schließlich zum Lösungsvolumen einer einzelnen Salz-molekel.

Die Tabellen enthalten unter M das benutzte Molgewicht des Salzes, unter n seine Normalität, unter s die obenerwähnte Dichte der Lösung bei 18°, unter G die Grammmenge Salz im Liter Lösung, unter W_g die Grammmenge und unter W_v die Kubikzentimeteranzahl Wasser im Liter, unter V den Gesamtraum, welchen die Grammmenge Salz einnimmt, und unter V_m den Raum für eine Molekel. V_i ist das Molekelvolumen des Salzes nach den Ionenradien (vgl. meine erste am Anfang zitierte Abhandlung).

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 303; **186** (1930), 251.

²⁾ HEYWEILLER, Ann. Phys. [4] **30** (1909), 873; **37** (1912), 739.

LiBr · M 86,86.

n	s	G	W_g	W_v	V	V_m	V_i	$V_m : V_i$
4,0	1,2428	347,44	895,4	896,6	103,4	$4,27 \cdot 10^{-23}$	$3,25 \cdot 10^{-23}$	1,31
2,0	1,1230	173,72	949,3	950,6	49,4	4,08	3,25	1,26
1,0	1,06198	86,86	975,1	976,4	23,6	3,89	3,25	1,20
0,5	1,03118	43,43	987,7	989,1	10,9	3,60	3,25	1,11
0,2	1,01249	17,37	995,1	996,5	3,5	2,89	3,25	0,89
0,1	1,00629	8,69	997,6	999,1	0,9	1,49	3,25	0,46

NaBr · M 102,92.

4,0	1,3059	411,68	894,2	895,4	104,6	4,31	3,48	1,24
2,0	1,1554	205,84	949,6	950,9	49,1	4,05	3,48	1,16
1,0	1,0784	102,92	975,5	976,8	23,2	3,83	3,48	1,10
0,5	1,0395	51,46	988,0	989,4	10,6	3,50	3,48	1,01
0,2	1,01587	20,58	995,3	996,7	3,3	2,72	3,48	0,78

KBr · M 119,02.

4,0	1,3235	476,08	847,4	848,6	151,4	6,25	4,10	1,52
2,0	1,1644	238,04	926,4	927,7	72,3	5,97	4,10	1,46
1,0	1,0832	119,02	964,2	965,5	34,5	5,69	4,10	1,39
0,5	1,0419	59,51	982,4	983,8	16,2	5,35	4,10	1,30
0,2	1,01697	23,80	993,2	994,6	5,4	4,45	4,10	1,09
0,1	1,00851	11,90	996,6	998,0	2,0	3,30	4,10	0,80

RbBr · M 165,4.

4,000	1,49314	661,6	831,5	832,6	167,4	6,91	4,47	1,55
2,009	1,25036	332,3	918,1	919,4	80,6	6,62	4,47	1,48
1,010	1,12683	167,1	959,7	961,0	39,0	6,37	4,47	1,43
0,5006	1,06319	82,8	980,4	981,8	18,2	6,00	4,47	1,34
0,2000	1,02544	33,1	992,3	993,7	6,3	5,20	4,47	1,16
0,0998	1,01268	16,5	996,2	997,6	2,4	3,97	4,47	0,89

LiJ · M 133,86.

4,0	1,39027	535,44	854,9	856,1	143,9	5,94	4,48	1,33
2,0	1,19618	267,72	928,5	929,8	70,2	5,79	4,48	1,29
1,0	1,0986	133,86	964,7	966,0	34,0	5,61	4,48	1,25
0,5	1,04947	66,93	982,6	984,0	16,0	5,28	4,48	1,18
0,2	1,01984	26,77	993,0	994,4	5,6	4,62	4,48	1,03
0,1	1,00989	13,39	996,5	997,9	2,1	3,47	4,48	0,78

NaJ · M 149,92.

4,0	1,4392	599,68	839,5	840,7	159,3	6,57	4,71	1,39
2,0	1,2226	299,84	922,8	924,1	75,9	6,26	4,71	1,33
1,0	1,1123	149,92	962,4	963,7	36,3	5,99	4,71	1,27
0,5	1,0564	74,96	981,4	982,8	17,2	5,68	4,71	1,21
0,2	1,0226	29,98	992,6	994,0	6,0	4,95	4,71	1,05
0,1	1,0114	14,99	996,4	997,8	2,2	3,63	4,71	0,77

KJ · M 166,02.

4,0	1,47194	664,08	807,8	808,9	191,1	7,89	5,33	1,48
2,0	1,23870	332,04	906,7	907,9	92,1	7,60	5,33	1,43
1,0	1,12012	166,02	954,1	955,4	44,6	7,36	5,33	1,38
0,5	1,06019	83,01	977,2	978,5	21,5	7,10	5,33	1,33
0,2	1,02426	33,20	991,1	992,5	7,5	6,19	5,33	1,16
0,1	1,01218	16,60	995,6	996,9	3,1	5,12	5,33	0,96

RbJ · M 212,4.

n	s	G	W_g	W_v	V	V_m	V_i	$V_m : V_i$
4,007	1,63848	851,1	787,4	788,5	211,5	$8,71 \cdot 10^{-23}$	$5,70 \cdot 10^{-23}$	1,53
2,017	1,32440	428,4	896,0	897,2	102,8	8,41	5,70	1,48
0,9795	1,15824	208,0	950,2	951,5	48,5	8,17	5,70	1,43
0,5047	1,08183	107,2	974,6	976,0	24,0	7,85	5,70	1,38
0,2012	1,03269	42,7	990,0	991,4	8,6	7,05	5,70	1,24
0,0994	1,01621	21,1	995,1	996,5	3,5	5,81	5,70	1,02

RbCl · M 121,0.

2,0	1,1726	242,0	930,6	931,9	68,1	5,62	3,84	1,46
1,0	1,0875	121,0	966,5	967,8	32,2	5,31	3,84	1,38
0,5	1,04415	60,5	983,6	985,0	15,0	4,95	3,84	1,29
0,2	1,01780	24,2	993,6	995,0	5,0	4,13	3,84	1,08
0,1	1,00892	12,1	996,8	998,2	1,8	2,97	3,84	0,77

CsCl · M 169,3.

2,0	1,2536	336,6	917,0	918,3	81,7	6,74	4,43	1,52
1,0	1,1280	168,3	959,7	961,0	39,0	6,44	4,43	1,45
0,5	1,06440	84,1	980,3	981,7	18,3	6,04	4,43	1,36
0,2	1,02592	33,7	992,2	993,6	6,4	5,28	4,43	1,19
0,1	1,01291	16,8	996,1	997,5	2,5	4,13	4,43	0,93

Die Tabellen lehren, daß die Lösungsvolume der Molekeln bei höheren Konzentrationen stets größer sind als die aus den Ionenradien durch Summation berechneten Raumbeanspruchungen der Ionenmolekeln, während bei kleineren Konzentrationen das Verhältnis gerade umgekehrt ist. In den allermeisten Fällen wird Gleichheit beider Raumwerte etwa bei Normalitäten zwischen 0,2 und 0,1 erreicht. Vergleichen wir die gleichen Haloide der verschiedenen Alkalimetalle oder die verschiedenen Salze eines Alkalimetalls, so wachsen die Quotienten $V_m : V_i$ im allgemeinen mit höheren Atomgewichten, doch sind auch Abweichungen von diesem Verhalten vorhanden.

Breslau, Physikalisch-chemische Abteilung der Universität,
den 3. Februar 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Februar 1930.

Über Pyroarsensäure und Pyroarsenate.

Von ARTHUR ROSENHEIM und HEINZ ANTELMANN¹⁾.

Die Pyroarsensäure will zuerst E. KOPP²⁾ beim Erhitzen von konzentrierten wäßrigen Arsensäurelösungen bis zu 180° in „harten, glänzenden, prismatischen Kristallen“ als Dihydrat des Arsenpentoxyds, $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, erhalten haben. Spätere Autoren, so AUGER³⁾, JOLY⁴⁾ und endlich BALAREFF⁵⁾ bezweifeln diesen Befund, und auch ganz neuerdings konnten in einer sehr gründlichen Arbeit „Über die Hydrate des Arsenpentoxyds“ A. SIMON und E. TAHLER⁶⁾ nur die Existenz der Hydrate $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nachweisen, und auch beim isobaren thermischen Abbau des 4-Hydrates keine Anzeichen für die Existenz weiterer Hydrate auffinden. Auch bei der Untersuchung des Gleichgewichtes im System As_2O_5 - H_2O durch Bestimmung der Löslichkeitskurven fanden MENZIES und POTTER⁷⁾ nur das 4-Hydrat und das 3:5-Hydrat innerhalb eines Temperaturgebietes von -60 bis +80°. Angesichts der großen Ähnlichkeit der Arsensäure mit der Phosphorsäure war diese Nichtexistenz der Pyroarsensäure außerordentlich merkwürdig. Denn wenn es auch wahrscheinlich war, daß das Pyroarsenatanion wesentlich schneller zu dem Orthoarsenatanion hydrolysierte, als Pyrophosphat zu Orthophosphat, so war damit noch nicht glaubhaft, daß auch bei höherer Temperatur in konzentrierten Lösungen eine Anhydrierung der Orthoarsensäure zu Pyroarsensäure nicht eintreten sollte.

Auch die bisher in der Literatur beschriebenen Pyroarsenate

¹⁾ Vgl. H. ANTELMANN, Dissertation, Berlin 1930.

²⁾ E. KOPP, Compt. rend. **47** (1856), 1060; Journ. prakt. chem. I **69** (1856), 270.

³⁾ AUGER, Compt. rend. **134** (1902), 1059, **146** (1908), 585.

⁴⁾ JOLY, Compt. rend. **101** (1885), 1262.

⁵⁾ BALAREFF, Z. anorg. Chem. **71** (1911), 73.

⁶⁾ A. SIMON u. E. TAHLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **161** (1927), 143.

⁷⁾ MENZIES u. POTTER, Journ. of Amer. chem. Soc. **24** (1912), 1452.

bilden keinen Beweis für die Bildung von Pyroarsensäure in wäßrigen Lösungen, denn sie waren alle, wie das aus der Analyse bekannte Magnesiumpyroarsenat, durch Glühen von Monohydroarsenaten oder durch Schmelzen von Arsensäure mit Metalloxyden oder Alkaliarsenatschmelzen mit Metalloxyden dargestellt. Nur ein basisches Zinkpyroarsenat der Zusammensetzung $\text{Zn}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und ein Cadmiumpyroarsenat, $\text{Cd}_2\text{As}_2\text{O}_7$, will GOGUEL¹⁾ aus Lösungen erhalten haben. Es ist jedoch unbewiesen und erscheint wenig glaubhaft, daß das Zinksalz ein „basisches Pyroarsenat“ ist. Es wird erhalten durch mehrwöchiges Digerieren von 100 cm³ 10%iger Zinkacetatlösung mit 10 cm³ 25%iger Zinkarseniatlösung. Abgesehen davon, daß die Bedingungen zur Anhydrierung von Orthoarsenat zu Pyroarsenat hier nicht gegeben sind, spricht die oben angegebene Formel dafür, daß ein Orthoarsenat, $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, vorliegt. — Die Darstellungsweise des Cadmiumpyroarsenats dagegen durch Erhitzen von 15 cm³ 25%iger $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit 10 cm³ 10%iger Arsensäurelösung und 8 cm³ 20%iger Na_2HAsO_4 -Lösung im Einschlußrohr auf 180—200° erscheint nach den folgenden Versuchen zur Bildung eines Pyroarsenats geeignet. Allerdings gelang es nicht, diese Darstellung zu reproduzieren.

Im Gegensatz zu den oben angeführten Literaturstellen konnten die alten Angaben von KOPP bei erneuter Überprüfung vollständig bestätigt werden. Wurde eine wäßrige, konzentrierte Lösung von chemisch reiner Arsensäure in einer offenen Porzellanschale mit kleiner Flamme allmählich eingeengt, bis der Temperaturintervall von 170—180° erreicht war, so überzog sich die Oberfläche der sirupösen Lösung²⁾ mit einer dünnen Kristallhaut, die bei Entfernen des Brenners schnell zu einer Kristallkruste wuchs und, aus der Flüssigkeit entfernt, aus harten, mikroskopischen, prismatischen Kristallen bestand. Die Kristallabscheidung trat um so leichter ein und war um so reichlicher, je länger die Lösung auf dem angegebenen Temperaturintervall gehalten wurde, so daß man folgern mußte, daß

¹⁾ GOGUEL, Contribution à l'étude des arsénates et antimonates cristallisés. Bordeaux 1894.

²⁾ Die Lösung enthielt, wie maßanalytisch ermittelt wurde, 74,5% As_2O_5 , 25,5% H_2O , entsprechend 92,2% H_3AsO_4 , 7,8% H_2O , also rund 33 Mol As_2O_5 auf 100 Mol H_2O .

die kristallisierende Verbindung sich erst langsam bildete. Die Kristallschicht ließ sich im angewärmten Zentrierfugiergläschen auf einer sehr schnell rotierenden Zentrifuge bequem von der anhaftenden Lauge abzentrifugieren und bestand dann aus den beschriebenen trockenen Kristallen, die zwar etwas hygroskopisch, aber bequem zu handhaben waren und sich in wohlverschlossenen Gefäßen beliebig lange aufbewahren ließen. Am Boden der Flüssigkeit, aus der diese Kristalle entstanden waren, setzten sich mitunter weiße, perlgänzende Kristallnadeln ab, die sich besonders stark bildeten, wenn die Flüssigkeit über 180° erhitzt war, und die in ihrem Aussehen dem ebenfalls von Kopp beschriebenen Monohydrat, $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, der Metaarsensäure entsprachen. Diese feinen Nadeln ließen sich durch Zentrifugieren nicht von der sirupösen Mutterlauge trennen. Die zuerst beschriebenen prismatischen Kristalle wurden vielfach dargestellt — der Versuch ließ sich stets leicht reproduzieren — und es wurden jedesmal frische Proben, in geschlossenen Wägegläschen abgewogen, schnell analysiert. Zur Analyse wurde ein Teil alkalimetrisch unter Anwendung von Kongorot als Indikator nach A. ROSENHEIM und S. THON¹⁾, ein anderer Teil gewichtsanalytisch durch Fällung der Arsensäure als Magnesiumammoniumarsenat bestimmt. Die Analyse von vier verschiedenen Proben führte zu folgenden übereinstimmenden Werten:

		$\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
	berechnet	gravimetrisch	titrimetrisch
As_2O_5 :	86,46%	86,38; 86,51; 86,74; 86,59%	86,40; 86,68; 86,33; 86,44%

Versuche über die Festigkeit der Bindung des Wassers in diesem Hydrat zeigten beim Erhitzen gewogener Mengen im indifferenten Gasstrom bei gegebenen Temperaturen, daß erst bei 165° ein wesentlicher Wasserverlust von 1,5% auftrat, während bis 155° das Gewicht durchaus konstant blieb. Erneute Analysen des bei 155° getrockneten Produktes ergaben sowohl titrimetrisch wie gravimetrisch einen Gehalt von 86,40% As_2O_5 — ein Beweis für die konstitutive Bindung des Wassers im 2-Hydrat.

Diese analytischen Befunde sprechen unzweifelhaft für eine Bestätigung der Angaben von Kopp und die Existenz der Pyroarsen-

¹⁾ A. ROSENHEIM u. S. THON, Z. anorg. u. allg. Chem. 167 (1927), 2.

säure. Die Ergebnisse sämtlicher oben zitierter neuerer Arbeiten, nach denen zwar nicht die Pyroarsensäure, aber das ihr nahestehende Hydrat, $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, existiert, machen die Auffindung weiterer Beweise für das Vorhandensein der Pyroarsensäure erwünscht, trotzdem die für das 3:5-Hydrat berechneten Analysenwerte, As_2O_5 : 88,45%, H_2O : 11,55% von den hier gefundenen außerhalb der Versuchsfehler abweichen. Ein solcher Beweis war durch direkte Darstellung von Pyroarsenaten aus der freien Pyroarsensäure zu führen. Natürlich war von vornherein nicht daran zu denken, dieselben aus wäßrigen Lösungen zu erhalten, da die Pyroarsensäure schnell zu Orthoarsensäure hydrolysieren mußte, und demgemäß wurde die Darstellung unter Ausschluß von Wasser versucht.

Reine Pyroarsensäure wurde in einem erwärmten Mörser schnell fein gepulvert und gewogene Mengen in einem Porzellanschiffchen in einem Glasrohr der Einwirkung eines Stromes sorgfältig über Natronkalk und einer langen Schicht blanken Natriumdrahtes getrockneten Ammoniaks ausgesetzt. Das Rohr wurde an der Stelle, an der sich das Schiffchen befand, vorsichtig auf etwa 50° erwärmt und dabei deutlich das Eintreten einer Reaktion beobachtet, da sich die Masse zunächst aufblähte, dann nach längerer Einwirkung kristallinisch erstarrte. Die Einwirkung des Ammoniaks wurde so lange fortgesetzt, bis Gewichtskonstanz der abgewogenen Masse eingetreten war und dann wurde das erhaltene Produkt analysiert. Bei mehrfacher, wiederholter Darstellung zeigte sich, daß 1 Mol der Pyroarsensäure auf $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ 2 Mol NH_3 aufgenommen hatte, und daß mithin ein Diammoniumpyroarsenat entstanden war.

$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{As}_2\text{O}_7$			
	berechnet	gefunden	
		Präparat 1	Präparat 2
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$:	17,3%	17,65; 17,44%	17,55%
As_2O_5 :	76,6%	77,04%	76,61%

Bei weiterer Einwirkung von gasförmigem Ammoniak wurde dasselbe nicht weiter aufgenommen.

Fein in der Wärme gepulverte Pyroarsensäure wurde in einem Einschlußrohr unter Kühlung mit Kohlensäure-Äther mit trockenem flüssigen Ammoniak überschichtet, und zwar mit so viel, daß das Rohr zu $\frac{1}{3}$ gefüllt war. Nach Zuschmelzen des Rohres und Heraus-

nehmen aus der Kältemischung zeigte sich eine deutliche Reaktion, da der feinpulverige Bodenkörper in einen deutlich kristallinen Brei sich verwandelte. Das Reaktionsgemisch blieb unter wiederholtem Umschütteln mit der Hand 24 Stunden bei Zimmertemperatur, bei der der Sättigungsdruck des Ammoniaks zwischen 8 und 10 Atm. beträgt, stehen; alsdann wurde nach Abkühlen des Gemisches das Rohr geöffnet und das Ammoniak bei Zimmertemperatur durch eine Trockenvorrichtung von Natronkalkröhren verdampft. Das zurückbleibende, in Wasser lösliche Kristallgemisch, das bei gewöhnlicher Temperatur besonders an feuchter Atmosphäre leicht Ammoniak abgab, wurde sofort analysiert und es ergab sich, daß hier das vierbasische Ammoniumpyroarsenat vorlag.

	$(\text{NH}_4)_4\text{As}_2\text{O}_7$	
	berechnet	gefunden
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$:	31,1%	30,92; 30,92%
As_2O_5	68,9%	69,46; 69,28%

In derselben Weise wie mit flüssigem Ammoniak wurde frisch gepulverte Pyroarsensäure mit wasserfreiem Methylamin und Äthylamin in Reaktion gebracht, und zwar wurde die Menge so bemessen, daß mit 1 Mol der Pyroarsensäure etwa 5 Mol der beiden Amine reagierten. Das mit Methylamin beschickte Rohr wurde in Tücher eingewickelt, in einem Wasserbade auf etwa 75° erhitzt, eine Temperatur, bei der der Sättigungsdruck des Methylamins etwa 15 Atm. beträgt. Das mit Äthylamin beschickte Rohr wurde auf 95° erhitzt, entsprechend einem Sättigungsdrucke des Äthylamins von 11 Atm. Beide Rohre wurden während des mehrstündigen Erhitzens möglichst häufig umgeschüttelt. Die pulverige Pyroarsensäure hatte sich in beiden Fällen in schön kristallinische, prismatische Kristalle verwandelt. Nach dem Öffnen der Rohre und Verdampfen der überschüssigen organischen Amine ergab die Analyse, daß in beiden Fällen vierbasische Pyroarsenate vorlagen.

1. $[\text{CH}_3(\text{NH}_3)]_4\text{As}_2\text{O}_7$		
	berechnet	gefunden
CH_3NH_2 :	31,7%	31,57%
As_2O_5 :	58,9%	58,76%
2. $[\text{C}_2\text{H}_5(\text{NH}_3)]_4\text{As}_2\text{O}_7$		
	berechnet	gefunden
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$:	40,3%	39,59; 39,65; 40,21%
As_2O_5 :	51,6%	51,72; 51,97%

Tertiäre Amine, wie Trimethylamin, reagierten unter analogen Bedingungen nicht mit der Pyroarsensäure; offenbar verhindert die wesentlich geringere Basizität der Amine die Salzbildung.

Durch die Darstellung dieser Verbindungen und die Tatsache, daß auf 1 Mol As_2O_5 4 Mol Ammoniak oder Amine aufgenommen werden, dürfte der unzweifelhafte Nachweis geführt sein, daß das angewandte Hydrat das Dihydrat, $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und zwar die Pyroarsensäure ist. Reine Pyroarsenate cyclischer Amine, z. B. des Anilins und des Pyridins zu erhalten, gelang nicht, da nach vollendeter Reaktion beim Entfernen der überschüssigen, hochsiedenden Basen stets geringe Mengen Wasser angezogen wurden, die zur Überführung event. entstandener Pyroarsenate in Orthoarsenate genügten.

Die Bildung der Pyroarsensäure vollzieht sich also nach diesen Ergebnissen ganz analog wie die der Pyrophosphorsäure in den konzentrierten Lösungen bei hoher Temperatur, und es war anzunehmen, daß auch in etwas verdünnteren Lösungen als sie hier beim Eindampfen bis zu 180° bei gewöhnlichem Atmosphärendruck erhalten waren, ein Teil der Arsenatanionen sich zu Pyroarsenatanionen anhydrieren würden. Um dies nachzuweisen, schien eine Möglichkeit zu bestehen. Die Pyroarsensäure mußte in ihren Reaktionen der Pyrophosphorsäure sich vollständig analog verhalten. Da die Pyrophosphorsäure, wie vielfach beobachtet ist, sehr beständige Metallkomplexsäuren sowohl mit dreiwertigen Metallen, wie Chrom, Mangan und Eisen¹⁾, wie mit zweiwertigen Elementen²⁾ bildet, war dieselbe Eigenschaft auch von dem Pyroarsenat vorauszusetzen. Gelang es nun, eine Metallkomplexverbindung des Pyroarsenatanions aufzufinden, die in Lösungen bei den höheren Temperaturen, bei denen das Pyroarsenatanion entsteht, sich bildete und als schwerlösliches Salz dabei der Lösung zu entziehen war, so konnte man mit ihrer Hilfe die entstandenen Pyroarsenatanionen, die sonst beim Abkühlen der Lösung sich reversibel wieder zu Orthoarsenat hydrolysiert hätten, gewissermaßen beim Entstehen abfangen. In dieser Absicht hatten schon vor einigen Jahren A. ROSENHEIM und S. THON³⁾ unter Druck hochkonzentrierte Arsenatlösungen auf die Oxyde drei-

¹⁾ Vgl. A. ROSENHEIM u. T. TRIANTAPHILLIDES, Ber. 48 (1915), 593.

²⁾ Vgl. A. ROSENHEIM, Z. anorg. u. allg. Chem. 153 (1926), 126.

³⁾ A. ROSENHEIM u. S. THON, Z. anorg. u. allg. Chem. 167 (1927), 1.

wertiger Elemente des Aluminiums, Eisens und Chroms einwirken lassen und hatten dabei nur komplexe Orthoarsenate in gut kristallisierter Form erhalten, jedoch die Bildung von Pyroarsensäure nicht nachweisen können. Nach den obigen Ergebnissen wurden nun diese Versuche auf zweiwertige Metalle ausgedehnt, zumal schon aus früheren Beobachtungen bekannt ist, daß Arsensäure offenbar, z. B. mit Kupfer(II)salzlösung, tiefgefärbte Reaktionsprodukte bildet, deren Blaufärbung sehr wahrscheinlich für das Entstehen komplexer Kupferarsenatanionen spricht. Die Zahl solcher Alkalidoppelsalze des Kupferorthoarsenats mit Alkaliarsenaten, die in der Literatur beschrieben sind, ist eine sehr große¹⁾.

An Hand dieser Erfahrungen wurden konzentrierte, etwa 50- und mehrprozentige Arsensäurelösungen mit geringen Mengen Kupfercarbonat und Alkalicarbonat in Einschlußröhren nach Entweichen der entwickelten Kohlensäure längere Zeit im Schüttelschießofen auf 180° — der Temperatur, bei der nach obigen Versuchen das Pyroarsenatanion sich bildet — erhitzt und nach dem Erkalten die entstehenden Kristallmassen untersucht. Es wurde eine Reihe gut kristallisierter Verbindungen erhalten, deren Analyse jedoch dazu führte, daß sie sämtlich wasserhaltig waren und als komplexe Salze der Orthoarsensäure angesprochen werden konnten. Ihre Existenz vermehrt die große Zahl derjenigen Verbindungen dieser Art, die, wie oben angegeben, schon in der Literatur beschrieben sind. Es sei in bezug auf ihre Eigenschaften auf die Dissertation von H. ANTELMANN verwiesen.

Diese Verbindungen waren offenbar also erst beim Abkühlen der Lösung auskristallisiert bei einer Temperatur, bei der das hydrolytische Gleichgewicht zwischen Orthoarsenat- und Pyroarsenatanionen sich ganz zugunsten der ersteren verschoben hatte. Als jedoch an Stelle der Alkalicarbonate zur Salzbildung mit den eventuell entstehenden Kupferpyroarsenatanionen Erdalkalicarbonate verwandt wurden, gelang es, das Pyroarsenatanion als wohlcharakterisiertes komplexes Kupferpyroarsenatanion abzufangen.

In einem Bombenrohr wurden 30 g Arsensäure (20 Mol) in etwa 30 cm³ Wasser gelöst, zu dieser Lösung 1,25 g CuCO₃ (1 Mol) zugeetzt und nach Entweichen der überschüssigen Kohlensäure 9,5 g Ba(OH)₂·8H₂O (3 Mol) zugegeben. Es entstand ein blauweißer,

¹⁾ Vgl. GMELIN-KRAUT's Handbuch d. anorg. Chem., 7. Auflage, Bd. V, 1, S. 1098, 1239.

amorpher Niederschlag. Das zugeschmolzene Einschlußrohr wurde im Schüttelschießofen etwa 8 Stunden auf 180—190° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich, daß der amorphe Niederschlag sich in sehr schön ausgebildete, tief blaugrüne Prismen verwandelt hatte und daß die über dem Bodenkörper stehende Flüssigkeit nur noch schwach blau gefärbt war. Der erhaltene Bodenkörper wurde abgesaugt, konnte mit kaltem Wasser, in dem er ganz unlöslich ist, gewaschen werden, und war in verdünnten Säuren schwer löslich. Wie die Analyse zeigte, lag hier das Bariumsalz einer Kupferpyroarsensäure vor, der Zusammensetzung $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{As}_2\text{O}_7)]$. Die Ausbeute bei dieser Darstellungsart betrug, auf die angewandte Menge Kupfer berechnet rund 75% der Theorie, da jedesmal 3,5 g gegenüber einer theoretischen Ausbeute von 4,7 g erhalten wurden.

Größere Mengen des Salzes konnten leicht erhalten werden, wenn die 7—10fache Menge, wie sie für die Versuche im Einschlußrohr angegeben sind, in einem mit Rührer versehenen Autoklaven mit Porzellaneinsatz mehrere Stunden auf 8 Atm. Druck erhitzt wurde. Es wurde hierbei bei einem Versuche, bei dem die 7fache Menge angewandt wurde, eine Ausbeute von 30 g gegenüber 32,8 g der Theorie, d. h. 91,4% erhalten, wie dadurch bestätigt wurde, daß die über dem Niederschlag stehende Lauge fast kupferfrei und wasserklar war.

Die Analyse zweier Präparate führte zu folgenden Ergebnissen:

	$\text{Ba}[\text{Cu}(\text{As}_2\text{O}_7)]$	
	berechnet	gefunden
		Präparat 1 Präparat 2
BaO:	33,14%	32,99; 32,97% 32,77; 33,15%
CuO:	17,19%	17,10% 16,90; 17,08%
As_2O_5	49,67%	49,87; 50,00% 49,93%

Ganz analog wurde ein Strontiumsalz erhalten, zu dessen Darstellung im großen 30,8 g SrCO_3 , 8,75 g CuCO_3 und 210 g H_3AsO_4 in etwa 250 cm³ Wasser im Rührautoklaven bei 8 Atm. mehrere Stunden erhitzt wurden. Hier wurde die theoretische Ausbeute, 30 g, eines schön mikrokristallinen Salzes, das etwas heller gefärbt war als das Bariumsalz und in Säure noch schwerer löslich war, erhalten¹⁾.

¹⁾ Zur Analyse des Salzes wurde Arsen nach bekannten Methoden als Trichlorid abdestilliert und im Destillat als As_2S_3 gefällt. Aus dem Destillationsrückstand wurde Kupfer durch Schwefelwasserstoff entfernt und im Filtrat nach dem Eindampfen das Strontium als SrSO_4 zur Wägung gebracht.

	Sr[Cu(As ₂ O ₇)]	
	berechnet	gefunden
SrO:	25,4 ⁰ / ₀	24,91; 24,99; 25,36 ⁰ / ₀
CuO:	19,3 ⁰ / ₀	18,81; 18,58 ⁰ / ₀
As ₂ O ₅ :	55,3 ⁰ / ₀	55,85; 55,63 ⁰ / ₀

Das entsprechende Calciumsalz wurde aus einer Lösung von 24 g CaCO₃, 10 g CuCO₃, 240 g H₃AsO₄ in etwa 250 cm³ Wasser ebenfalls durch Erhitzen im Rührautoklaven auf 12 Atm. Druck während etwa 2 Stunden als hellblauer, schön mikrokristallinischer Niederschlag erhalten.

	Ca[Cu(As ₂ O ₇)]	
	berechnet	gefunden
CaO:	15,3 ⁰ / ₀	15,98; 15,59; 15,58 ⁰ / ₀
CuO:	21,7 ⁰ / ₀	21,88; 21,81; 21,74 ⁰ / ₀
As ₂ O ₅ :	62,9 ⁰ / ₀	62,51; 62,59; 63,03 ⁰ / ₀

Versuche mit anderen, den Erdalkalien in ihren Eigenschaften nahestehenden kationisch wirkenden Elementen, wie dem Magnesium und dem Lithium, ergeben keine komplexen Kupferpyroarsenate, sondern wieder Doppelorthoarsenate, offenbar weil die entstehenden Verbindungen in ihrer Löslichkeit nicht den zur Bildung notwendigen Anforderungen entsprachen.

Es wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, an Stelle des Kupfers andere zweiwertige Metalle zur Komplexbindung des Pyroarsenatanions zu verwenden. Stärker elektropositive zweiwertige Elemente, wie das Nickel, Blei, Kobalt und Cadmium, führten zu negativen Ergebnissen. Komplexe Verbindungen konnten hierbei nicht erhalten werden. Das zweiwertige Quecksilber jedoch, das dem Kupfer in der elektrochemischen Spannungsreihe benachbart steht, erwies sich als verwendbar und ergab einige gut kristallisierte Salze, die den Kupferpyroarsenaten entsprachen.

30 g H₃AsO₄ wurden in 45 cm³ Wasser gelöst und zu dieser Lösung 2,2 g Quecksilber(II)oxyd und 9,5 g Bariumhydroxyd zugesetzt. Dieses Gemisch wurde im Bombenrohr im Schüttelschießofen 5 Stunden auf 180—200° erhitzt und es wurde dann ein in hellgelben, mikroskopisch schön ausgebildeten Prismen kristallisierendes Salz erhalten. Das Salz, offenbar isomorph mit dem Barium-Kupferpyroarsenat, ist in Salzsäure erst beim Erwärmen löslich und

wird durch Wasser nicht angegriffen. Seine Analyse¹⁾ führt zu der Formel

	$\text{Ba}[\text{Hg}(\text{As}_2\text{O}_7)] \cdot \text{H}_2\text{O}$	
	berechnet	gefunden
BaO:	24,82%	24,24; 245,1; 24,61%
HgO:	35,05%	35,71; 34,95; 35,47%
As_2O_5 :	37,21%	36,90; 36,91; 36,63%

Die Verbindung enthält Kristallwasser und konnte, wenn man dieses mit in die Konstitution hineinziehen will, als ein komplexes Quecksilber(II)orthoarsenat der Formel $\text{BaH}_2[\text{Hg}(\text{AsO}_4)_2]$ angesehen werden. Jedoch spricht seine offenbare Isomorphie mit dem wasserfreien entsprechenden Kupfersalz und außerdem die Zusammensetzung des folgenden Strontiumsalzes unzweifelhaft dafür, daß auch hier ein Pyroarsenat, und zwar ein kristallwasserhaltiges vorliegt.

Das analoge Strontiumsalz wurde bei Anwendung von 2,2 g HgO, 4,4 g SrCO_3 und 30 g H_3AsO_4 zusammen gelöst zu einem Volumen von 50 cm³, beim Erhitzen im Schüttelschießofen auf etwa 200° während 8 Stunden in hellgelben schönen Kristallen erhalten, die in ihren Eigenschaften dem Bariumsalz vollständig entsprachen. Dieses Salz ist wasserfrei.

	$\text{Sr}[\text{Hg}(\text{As}_2\text{O}_7)]$	
	berechnet	gefunden
SrO:	18,83%	18,00; 18,51%
HgO:	39,38%	38,93; 39,25%
As_2O_5 :	41,79%	41,59; 41,39%

Bei den entsprechenden Versuchen zur Darstellung eines Calciumsalzes, angewandt 2,2 g HgO, 3 g CaCO_3 , 30 g H_3AsO_4 auf etwa 40 cm³ Wasser, wurde ein in weißen, mikroskopisch kleinen Tafeln kristallisierendes Salz erhalten, das sich in seiner Formel von den Pyroarsenaten insofern unterscheidet, als es noch sauerstoffärmer als diese ist. Dieselbe Verbindung wurde bei mehreren Darstellungen erhalten und stimmt auf die empirische Formel

¹⁾ In einer Druckflasche, die die Lösung der Substanz in konzentrierter Salzsäure enthielt, die dann mit Wasser verdünnt war, wurden Quecksilber und Arsen als Sulfide unter Druck gefällt und im Filtrat des abfiltrierten Niederschlages Barium bestimmt. Aus dem Niederschlag der gemischten Sulfide wurde Arsensulfid durch frisches Schwefelammonium herausgelöst, das ungelöste Quecksilbersulfid zur Wägung gebracht und aus dem schwefelammoniakalischen Filtrat Arsen als Sulfid gefällt und als $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ bestimmt.

	$4\text{CaO} \cdot 2\text{HgO} \cdot 5\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	
	berechnet	gefunden
CaO:	12,29%	11,99; 12,01; 12,14%
HgO:	23,72%	23,75; 23,88; 23,79%
As ₂ O ₅ :	63,01%	62,75; 62,80; 62,71%

Die Verbindung kann als ein Gemisch von Pyroarsenat und Metaarsenat angesehen werden; doch läßt sich über ihre Auffassung nichts Beweisendes sagen.

Erneute Versuche in Fortsetzung der früheren Ergebnisse von A. ROSENHEIM und S. THON, komplexe Pyroarsenate der dreiwertigen Metalle und ebenso vierwertiger Elemente, wie des Thoriums, zu erhalten, führten wiederum zu einem negativen Ergebnis, indem sich nur Metallorthoarsenatanionen bildeten, entsprechend den schon früher beschriebenen Verbindungen. Auch für diese Ergebnisse sei auf die Dissertation von ANTELMANN verwiesen.

Jedenfalls beweist die Isolierung der beschriebenen Kupfer- und Quecksilber(II)pyroarsenate, daß in den hochoerhitzten, etwa 50%igen Arsensäurelösungen bei 180° das Pyroarsenatanion, $[\text{As}_2\text{O}_7]^{4-}$ im Gleichgewicht mit Orthoarsenaten sich befindet, nachdem die Existenz der Pyroarsensäure durch die Isolierung derselben und ihrer einfachen Ammoniumsalze erhärtet ist.

Bei der einfachen Darstellungsweise der Pyroarsensäure nach KOPP erscheint es unverständlich, daß dieselbe in den späteren, oben zitierten Arbeiten nicht reproduziert werden konnte. Dies wird nur dadurch erklärt, daß die von KOPP gemachten Angaben von den Autoren nicht streng befolgt oder, aus der Befürchtung heraus, daß sie nicht exakt genug seien, unnötig kompliziert wurden. SIMON und TAHLER erhitzten die wäßrige Arsensäurelösung nur bis 140° und nicht bis zu der zur Bildung der Pyroarsensäure notwendigen Temperatur von 180° und kühlten dann die erhaltene Lösung schnell auf 0° ab, BALAREFF erhitzte zwar bis 180—200°, aber in einem geschlossenen System bei hohem Wasserdampfdruck, alles Bedingungen, die die reversible Hydrolyse etwa gebildeter Pyroarsensäure zu Orthoarsensäure begünstigen mußten. Im System $\text{As}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}$ konnte sich zwischen –60 und +80° nach MENZIES und POTTER Pyroarsensäure überhaupt nicht bilden.

Die Methode des thermischen Abbaues endlich, die bei den Untersuchungen von Metallamminen und in anderen Fällen in den ausgezeichneten Arbeiten von W. BILZ, EPHRAIM u. a. wertvolle Er-

gebnisse liefert, ist in bezug auf die Vollständigkeit aller zwischen 2 Komponenten existierender Verbindungen nicht zuverlässig. Herr G. TAMMANN macht uns, wofür wir ihm bestens danken, darauf aufmerksam, daß „Hydrate, die sich durch Wasserentziehung aus hydratischen Kristallen bilden, nicht identisch zu sein brauchen mit den aus Lösungen sich bildenden“. Dies ist offenbar auch hier der Fall, und daher fanden SIMON und THALER beim thermischen Abbau von $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nur $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und nicht $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ganz ebenso erklärt es sich, daß G. F. HÜTTIG und E. v. SCHROEDER¹⁾ beim thermischen Abbau von $\text{UO}_4 \cdot 4,56\text{H}_2\text{O}$ das wohlcharakterisierte 2-Hydrat $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nicht erhalten konnten, dessen Existenz und Darstellungsmethode dann A. ROSENHEIM und H. DAEHR²⁾ ermittelten.

Es folgt daraus, daß die Methode des thermischen Abbaues allein nicht genügt, um bindende Schlüsse über die Existenzmöglichkeit aller Verbindungen eines Systems zu ziehen.

Zusammenfassung.

Durch eine Reihe neuerer Arbeiten war ermittelt worden, daß nur 3 Hydrate des Arsenpentoxyds, nämlich $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, existenzfähig sind. Im Gegensatz zu diesen Befunden ist bei obigen Versuchen durch Eindampfen von wäßrigen Lösungen von As_2O_5 bis 180° entsprechend den Angaben von E. KOPP das kristallisierte Hydrat $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ isoliert worden. Durch Bestimmung der Entwässerung wurde festgestellt, daß das Wasser konstitutiv gebunden ist und mithin die Pyroarsensäure, $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$, vorliegt.

Daß diese Auffassung richtig ist, und nicht etwa das in den Analysenwerten der Pyroarsensäure nahestehende 3:5-Hydrat gebildet ist, wurde dadurch nachgewiesen, daß durch direkte Einwirkung von trockenem Ammoniakgas bzw. flüssigem Ammoniak, sowie von Methylamin und Äthylamin auf das 2-Hydrat die gut kristallisierten Pyroarsenate, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{As}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_4\text{As}_2\text{O}_7$, $[\text{CH}_3(\text{NH}_3)]_4\text{As}_2\text{O}_7$ und $[\text{C}_2\text{H}_5(\text{NH}_3)]_4\text{As}_2\text{O}_7$ dargestellt wurden.

Zum Nachweis dafür, daß die Pyroarsensäure sich auch durch Erhitzen etwa 50%iger wäßriger As_2O_5 -Lösungen bei höherer Tem-

¹⁾ G. F. HÜTTIG u. E. v. SCHROEDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 121 (1922), 243.

²⁾ A. ROSENHEIM u. H. DAEHR, Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1929), 177.

peratur bildet und sich im Gleichgewicht mit Orthoarsensäure befindet, wurde versucht, komplexe Metallpyroarsenate aus solchen Lösungen bei höherer Temperatur zu isolieren. Es gelang hierbei, die folgenden Erdalkalisalze einer Kupfer(II)- bzw. Quecksilber(II)-pyroarsensäure darzustellen: $\text{Ba}[\text{CuAs}_2\text{O}_7]$, $\text{Sr}[\text{CuAs}_2\text{O}_7]$, $\text{Ca}[\text{CuAs}_2\text{O}_7]$, $\text{Ba}[\text{HgAs}_2\text{O}_7] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Sr}[\text{HgAs}_2\text{O}_7]$.

Dadurch erscheint der Nachweis geführt, daß entsprechend der Pyrophosphorsäure auch eine Pyroarsensäure existiert, die in konzentrierten wäßrigen Lösungen von Arsensäure bei höherer Temperatur, etwa 180° , sich bildet und, mit allerdings viel größerer Geschwindigkeit als die Pyrophosphorsäure, mit Wasser reversibel zu Orthoarsensäure hydrolysiert.

Berlin N, *Wissenschaftliches Chemisches Laboratorium, am 6. Februar 1930.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Februar 1930.

Über eine eigentümliche Leuchtreaktion der Schwefelsäure.

VON A. BALANDIN.

Bei der Untersuchung einiger Stoffe auf die Erscheinung der Luminescenz an einer kalt-warmen Wand ergab sich bei der Schwefelsäure ein eigentümliches, in der Literatur anscheinend noch nicht beschriebenes Phänomen. Bringt man ein wassergefülltes Reagenzglas, das außen mit Schwefelsäure (verdünnt oder konzentriert) benetzt ist, in den heißen Teil einer Bunsenflamme, so zeigt sich an dem Glase, soweit es benetzt war, ein blauviolett Leuchten. Da die Leuchtreaktionen in jüngster Zeit ein großes Interesse für den Mechanismus der chemischen Vorgänge erhalten haben, so erscheint diese Beobachtung von Wichtigkeit. Um den Versuch längere Zeit zeigen zu können, wurde folgende einfache Anordnung geschaffen: In ein großes, wassergefülltes Reagenzglas wurde ein mehrfach gewundenes, mit der Wasserleitung verbundenes Bleirohr als Kühlung gegeben, außen an das Reagenzglas brachte man die Untersuchungssubstanz und stellte unter das passend eingespannte Rohr einen entleuchteten Brenner. Im Fall der Schwefelsäure zeigte sich auf dem Rohr dann sehr bald eine ungefähr $\frac{1}{2}$ mm dicke Leuchtschicht, die sehr lange anhielt.

Die wahrscheinlichste Erklärung für das Phänomen scheint zu sein, daß der atomare Wasserstoff in der Flamme¹⁾ die Schwefelsäure (bzw. Schwefelanhydrid) bis zum elementaren Schwefel reduziert. Der Schwefel gibt nun vermutlich das Leuchten, indem er sich in der Folge mit dem Sauerstoff verbindet.

Um zu wissen, ob die Erscheinung nun der Schwefelsäure zuzuschreiben ist, wurde ein Quarzreagenzglas verwendet. Dabei war der Effekt derselbe. Wurde das Glas mit Glycerin benetzt, so ergab sich keine Erscheinung. Auch alle Versuche mit Salz-, Salpeter- und Überchlorsäure zeigten ein negatives Ergebnis.

Sicher erscheint aber die kalt-warme Wand als notwendig, denn auf einem Platindraht und einem dicken Porzellanstab wurde der Effekt nicht beobachtet. Wohl aber kann die Temperatur des kalten

¹⁾ Vgl. BONHOEFFER u. HABER, Z. phys. Chem. [A] 137 (1928), 263.

Inneren höher sein: so wurde bei einer Innentemperatur von etwa 290° (siedendes Glycerin) das Leuchten noch beobachtet.

Die Zerstörung der Leuchtreaktion durch langes Erhitzen des ständig gekühlten Rohres zeigte sich unmöglich; ja, das Leuchten ist so anhaftend, daß es nach mehrmaligem Abwaschen des Rohres mit Wasser und Lauge zwar schwächer wird, aber nicht verschwindet. Zu Versuchen nimmt man daher besser ein neues Rohr.

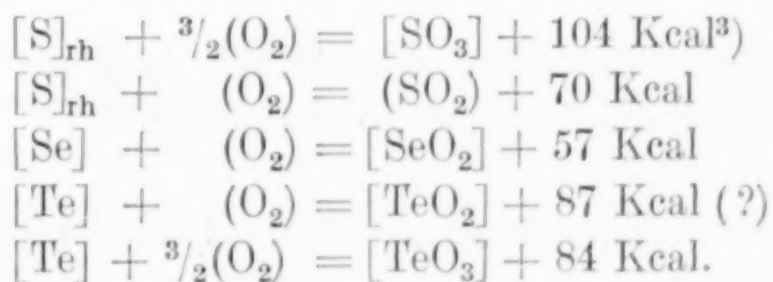
Notwendig ist ferner eine heiße, rauschende Flamme, was für die Vermutung spricht, daß H-Atome die Ursache der Reaktion sind, denn nur in sehr heißer Flamme ist deren Konzentration merklich.

Die Leuchtreaktion hängt mit der Verbrennung des Schwefels zusammen, da das Leuchten nur an der Berührungsstelle der Wand mit dem Rohr und der äußeren Luft beobachtet wird.

Die Dicke der leuchtenden Zone weist darauf hin, daß sich die Reaktion in der Verdampfungszone abspielt.

In der Literatur ist es nun bekannt, daß es eine Niedrigtemperatur-Verbrennung des Schwefels gibt (etwa 180°), die von einem blauvioletten Leuchten begleitet wird¹⁾; dies spricht für eine Chemilumineszenz, d. h. die Anregung wird aus der Energie des chemischen Vorganges geschöpft.

Andererseits zeigt die Belichtung von Schwefeldampf (450 bis 500°) durch einen Eisenlichtbogen eine Anregung zu einer blauvioletten Fluoreszenz. Bekanntlich fluorescieren auch Selendämpfe himmelblau, und Tellur grünblau²⁾ im Lichte des Eisenbogens, während selenige bzw. Tellursäure (analog der Schwefelsäure) an einer kalt-warmen Wand in der Bunsenflamme ebenfalls in diesen Farben leuchten. Wie man weiß, wird dabei Selen bzw. Tellur aus seinen Verbindungen reduziert; das ist ja eine bekannte Nachweismethode der analytischen Chemie. — Die Reduktion ist bei Selen und Tellur nur viel bedeutender als beim Schwefel, übrigens in Übereinstimmung mit ihren Sauerstoffaffinitäten:

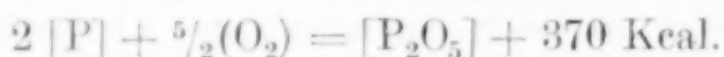


¹⁾ GMELIN-KRAUT, Handb. d. an. Chem. 1907, I. Bd., II. Abt., S. 376.

²⁾ WIEN-HARMS, Handb. d. exp. Phys. XXIII, 2 (1928), 949.

³⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen 1923, 1494, 1495.

Da auch die Oxydation des Phosphors von einer Luminescenz begleitet wird (grünlichgelb), so lag die Vermutung nahe, daß man vielleicht auch bei der Phosphorsäure auf ein ähnliches Verhalten stoßen würde, obwohl ihre Affinität viel höher ist:



Tatsächlich wurde auch eine schwache Erscheinung gesehen, wenn man das Rohr direkt über den Reduktionskegel der Flamme hielt, und zwar war es grünlichgelb.

Schließlich wurden noch andere Schwefelverbindungen untersucht. Frische schweflige Säure gab ein ähnliches blauviolett Leuchten, die leuchtende Dampfschicht erscheint hier etwas dicker (1—1,5 mm), sie verschwindet aber schnell und gibt dann eine Leuchtschicht von der Dicke der Schwefelsäure.

Schwefelammonium gibt eine noch dickere Schicht von gelber Luminescenz, nach deren baldigem Verschwinden tritt die dünnere blaue Fluorescenz wie im Falle der Schwefelsäure auf.

Ammoniumpentasulfid ergab dasselbe gelbe Leuchten; hier trat aber eine so starke Schwefelabscheidung ein, daß Schwefel mit blauer Farbe verbrannte. Das gelbe Leuchten hat mit Ammonium nichts zu tun, da andere Ammoniumsalze keine Luminescenz zeigen, somit scheint die gelbe Luminescenz ein analytischer Nachweis des negativ geladenen Schwefels und das blaue Leuchten ein Nachweis des freien und positiv geladenen Schwefels zu sein.

Eine eingehende Untersuchung dieser Reaktion ist geplant.

Zusammenfassung.

Es wird eine Leuchtreaktion der Schwefelsäure mitgeteilt, die als blauviolett Licht entsteht, wenn Schwefelsäure an einer warmkalten Wand einer Bunsenflamme ausgesetzt wird. Eine Erklärungsmöglichkeit des Phänomens wird in der Reduktion der Schwefelsäure durch atomaren Wasserstoff und der Oxydation des entstandenen Schwefels gesucht.

Herrn Dr. ERICH SCHRÖER möchte ich auch an dieser Stelle für sein Interesse an der Untersuchung danken.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Januar 1930.

Bemerkungen zu der Arbeit von R. Kraiczek und F. Sauerwald:**Über das System Chrom-Kohlenstoff.**

Von A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN.

Mit 4 Figuren im Text.

Neuerdings ist in der Z. anorg. u. allg. Chem. ein Aufsatz von R. KRAICZEK und F. SAUERWALD¹⁾ erschienen, in dem die Verfasser über einige mikrographische und thermisch-analytische Untersuchungen des Chrom-Kohlenstoffsystems berichten. Ihre Schlußfolgerungen widersprechen in einigen wichtigen Beziehungen den Ergebnissen einer von uns vor einigen Jahren ausgeführten Analyse desselben Systems, die hauptsächlich mittels der röntgenkristallographischen Methode durchgeführt wurde.²⁾

KRAICZEK und SAUERWALD behaupten erstens in Übereinstimmung mit O. RUFF und T. FOEHR³⁾, daß ein Chrom-Chromcarbid-eutektikum bei etwa 4,5⁰/₀ C auftritt. Sie teilen weiter mit, daß sie — auch in Übereinstimmung mit RUFF und FOEHR — das von uns röntgenographisch gefundene kubische Carbid (mit etwa 5,5⁰/₀ C) nicht festgestellt haben. Die Leser können dadurch leicht den Eindruck bekommen, daß diese von uns tatsächlich nicht nur röntgenographisch, sondern auch mikrographisch nachgewiesene Phase nicht existiere. Drittens behaupten KRAICZEK und SAUERWALD, daß Chrom und Kohlenstoff innerhalb eines beträchtlichen Konzentrationsintervalls um etwa 9⁰/₀ C eine Mischkristallreihe bilden.

Diese drei Schlußfolgerungen der erwähnten Verfasser treffen nicht zu und können sämtlich auf ein und dasselbe Versehen in ihrer Untersuchung zurückgeführt werden. Es ist ihnen offenbar entgangen, obwohl wir ausdrücklich die Aufmerksamkeit darauf gelenkt haben, daß man die Cr-C-Legierungen im Gebiete von etwa 4,5 bis 9⁰/₀ C kräftig ätzen muß, um die beiden darin vorkommenden Carbide im Mikroskope unterscheiden zu können. Das kubische Carbid ist

¹⁾ R. KRAICZEK u. F. SAUERWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1929), 193.

²⁾ A. WESTGREN u. G. PHRAGMÉN, Kungl. Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar (III), **2** (1926), Nr. 5; Journ. Iron and Steel Inst. **117** (1928), 383.

³⁾ O. RUFF u. T. FOEHR, Z. anorg. u. allg. Chem. **104** (1918), 27.

nicht so widerstandsfähig gegen Säuren wie das kohlenstoffreichere trigonale Carbid (mit etwa 9% C) und erhält deswegen durch Behandlung mit z. B. starker Salzsäure im polierten Schliff ein aufgerauhtes und halb verzehrtes Aussehen, während die Körner der trigonalen Phase ganz unangegriffen und blank bleiben (vgl. die Figg. 1 und 2).

In einer Anmerkung bei der Korrektur geben KRAICZEK und SAUERWALD an, daß in Legierungen mit etwa 6,9% C das Eutektikum bei geeigneter Glühung verschwinden kann; durch neue Versuche haben sie gefunden, daß die Legierungen in diesem Bereich zu metastabilen Gebilden erstarren. Sie hätten das schon aus unserer Arbeit

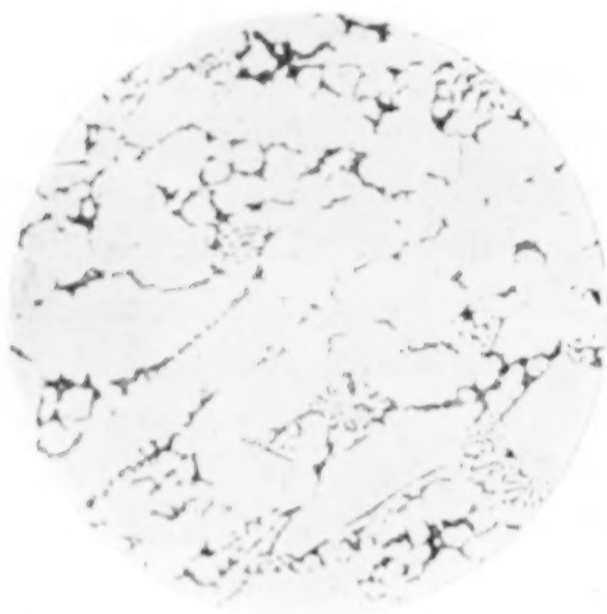


Fig. 1.
Cr-C-Legierung mit 6% C. Mit
schwacher HCl geätzt. 110 ×

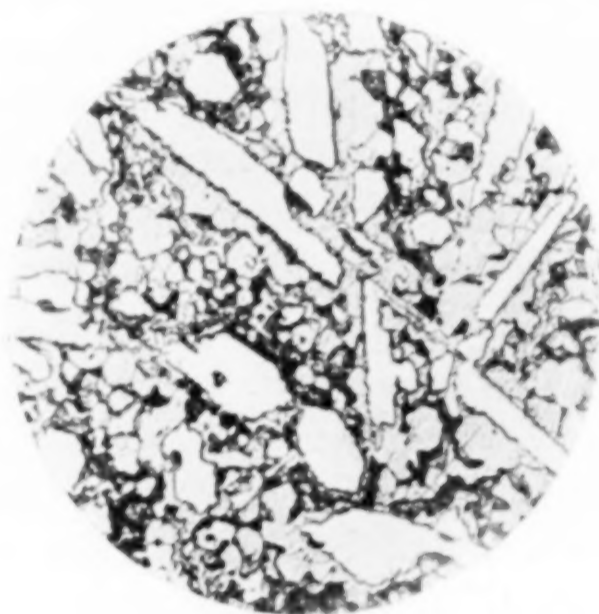


Fig. 2.
Dieselbe Legierung, wie in Fig. 1 mit
siedender starker H_2SO_4 geätzt. 110 ×

entnehmen können, wo wir ausdrücklich betonen, daß Cr-C-Legierungen im Gebiete von etwa 4,5—8% C peritektisch erstarren. Bei der Abkühlung der Schmelzen bildet sich zunächst trigonales Carbid, das sich bei niedriger Temperatur mit Chrom zur Bildung von kubischem Carbid umsetzt. Bei geeigneter Glühung dieser Legierungen wird die darin vorkommende Chromphase teilweise oder vollständig verzehrt.

Wenn KRAICZEK und SAUERWALD also erstens die von ihnen als eutektisch bezeichneten Legierungen mit starker Salzsäure ätzen, werden sie finden, daß dieselben aus drei Phasen aufgebaut sind. Unterwerfen sie diese Legierungen zweitens einer geeigneten Glühung, so werden sie finden, daß die Chromphase dadurch an Menge erheblich abnehmen wird. Überhaupt werden sie durch eine erneuerte mikroskopische Untersuchung ihrer Legierungen unter Beachtung der obenerwähnten Tatsachen zu einem ganz anderen Gleichgewichtsdiagramm des Cr-C-Systems als den beiden von ihnen vorgeschlagenen

kommen. Sie werden dann u. a. feststellen können, daß das Eutektikum nicht bei etwa 4,5% C, sondern bei etwa 3,4% C auftritt. Das geht aus unseren Mikrophotographien von Legierungen mit 3,3 bzw. 3,6% C (Figg. 3 und 4) deutlich hervor. Die Zusammensetzung dieser Legierungen wurde durch direkte Ermittlung sowohl des Chrom- wie des Kohlenstoffgehalts festgestellt.

In dieser Kritik der Arbeit von KRAICZEK und SAUERWALD haben wir uns nur auf unsere mikrophographischen Ergebnisse gestützt. Unsere Röntgenogramme bestätigen aber dieselben ganz und gar.

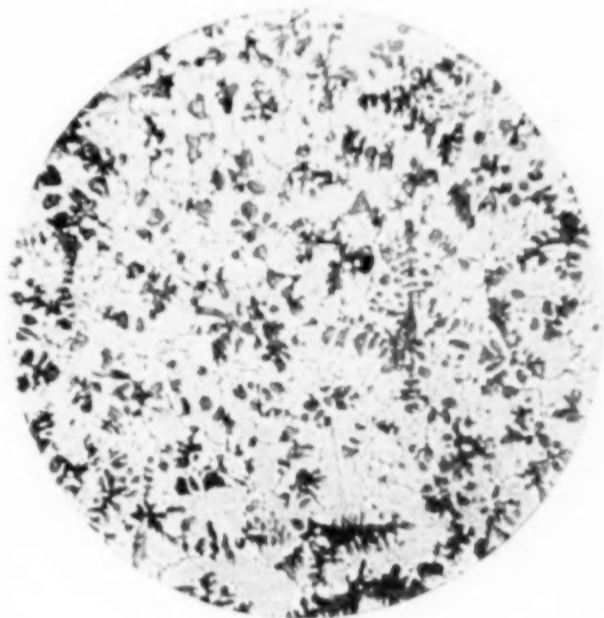


Fig. 3.

Cr-C-Legierung mit 3,3% C. 40 ×

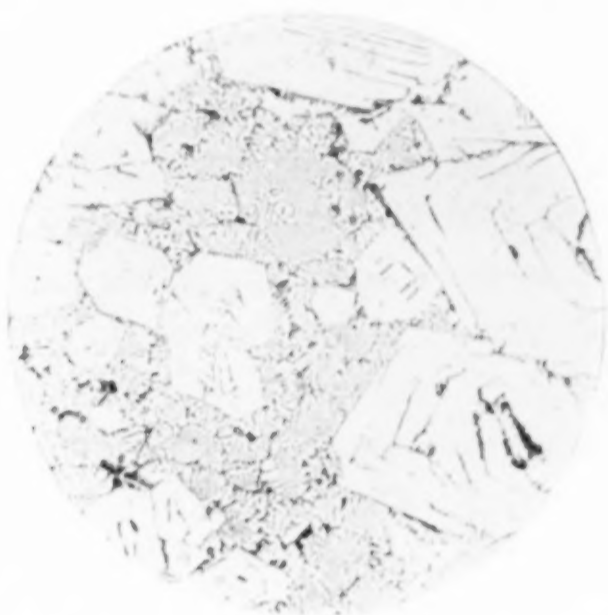


Fig. 4.

Cr-C-Legierung mit 3,6% C. 40 ×

Wir haben nicht nur Pulverphotogramme einer Reihe von Cr-C-Legierungen aufgenommen, sondern auch Einzelkristalle mittels der Laue- und der Drehkristallmethode untersucht. Es sind dabei drei Carbide gefunden worden: ein kubisches mit etwa 5,5% C, ein trigonales mit etwa 9% C und ein rhombisches mit etwa 13% C, die etwa den chemischen Formeln Cr_4C , Cr_7C_3 und Cr_3C_2 entsprechen. Wir sind nicht, wie KRAICZEK und SAUERWALD glauben, in erster Linie auf chemisch-analytischem Wege zur Formel Cr_7C_3 gekommen, sondern sie scheint uns hauptsächlich aus röntgenkristallographischen Gründen wahrscheinlicher als Cr_5C_2 . KRAICZEK und SAUERWALD haben auf unsere röntgenographischen Ergebnisse überhaupt keine Rücksicht genommen.

Stockholm, Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität, Metallographisches Institut, Dezember 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Dezember 1929.

**Mitteilung zu den Bemerkungen der Herren
A. Westgren und G. Phragmén
betr. die Abhandlung über das System Chrom-Kohlenstoff.**

VON F. SAUERWALD.

Wir beabsichtigen, auf die Bemerkungen der Herren A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN einzugehen, wenn unsere unmittelbar an unsere erste Arbeit angeknüpften weiteren Untersuchungen eine genügende Förderung erfahren haben.

**Lehrstuhl für Metallkunde an der
Technischen Hochschule Breslau.**

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Februar 1920.

Der Schmelzpunkt des Calciums und das System Calcium-Calciumnitrid.

Von A. von ANTROPOFF und E. FALK.

Mit 6 Figuren im Text.

I. Allgemeiner Teil.

Untersuchungen über die Kinetik der Reaktion zwischen Calcium und Stickstoff (1) (2) veranlaßten uns, das System Calcium-Calciumnitrid auch phasentheoretisch zu untersuchen. Hierbei haben wir auch den Schmelzpunkt des reinen Calciums neu bestimmt und Resultate erhalten, die sehr stark von denjenigen der anderen Autoren abweichen. Beim Beginn unserer Arbeit lagen folgende Arbeiten und Daten über den Schmelzpunkt des Calciums vor:

H. MOISSAN (3) (1896)	760°
O. RUFF und W. PLATO (4) (1902)	780°
K. ARNDT (5) (1904)	800°
H. MOISSAN und CHAVANNE (6) (1905)	810°
S. TAMARU (7) (1909)	799—806°
L. DONSKY (8) (1909)	796°
G. TAMMANN (9) (1909)	796—806°
N. BAAR (10) (1911)	808°

Dazu kamen im letzten Jahre noch folgende 3 Arbeiten und Werte

R. LORENZ und R. WINZER (11) (1929)	809 \pm 1°
M. TRAUTZ und K. KIPPHAN (12) (1929)	803°
H. HARTMANN und G. MAY (13) (Dezember 1929)	810°

von denen die erste uns zu einer nochmaligen Kontrolle unserer Werte mittels eines Differenzialverfahrens veranlaßte.

Gegenüber diesen Zahlen fanden wir für durch Sublimation gereinigtes Calcium als Mittel von 10 Bestimmungen den Schmelzpunkt gleich $848,4 \pm 1^\circ$. Berücksichtigt man die Schmelzpunkts erniedrigung durch einen auch hier noch vorhandenen Gehalt von 0,3—0,4% Calciumnitrid, so ergibt sich für chemisch reines Calcium ein Schmelzpunkt von $851 \pm 1^\circ \text{C}$. Wir glauben, daß unser auf den ersten Blick unwahrscheinlich erscheinendes Resultat doch richtig ist, da wir gleichzeitig glauben, sicher festgestellt zu haben, daß die Haltepunkte bei 809° und 780° eutektische Punkte sind, die durch einen Gehalt an Calciumnitrid und durch andere Verunreinigungen erhalten werden.

Das reinste Handelscalcium, das z. B. auch von R. LORENZ und R. WINZER benutzt wurde, enthält in der Regel 0,3—0,6% Stickstoff, was 2—3% Nitrid entspricht. Bei solchen Präparaten konnten auch wir nur bei 809° einen Haltepunkt finden. Dieser Haltepunkt verschwand aber vollständig, und es trat ein neuer deutlicher Haltepunkt bei $848\text{—}849^\circ$ auf, wenn dieses Calcium im Vakuum umsublimiert wurde und dessen Nitridgehalt nur noch 0,3—0,4% (entsprechend 0,05—0,08% N_2) betrug. R. LORENZ und R. WINZER geben in ihrer Analyse gerade den Stickstoff bzw. Nitridgehalt nicht an. Ihre Analysensumme ergibt aber 99,01%. Falls der Rest Stickstoff gewesen ist, würde das 6% Nitrid entsprechen. HARTMANN und MAY haben ihr Calcium zweimal umdestilliert. Trotzdem erscheint es uns als wahrscheinlich, daß sie beträchtliche Mengen Nitrid im Calcium gehabt haben. Über das Calcium fehlen zwar nähere Angaben, da der Schwerpunkt der Untersuchung die Schmelzpunkte von Strontium und Barium betrifft. Sie geben aber für das Strontium 0,84 und 0,76% Stickstoff, und für das Barium 0,58 und 0,63% Stickstoff an, was 8% Strontiumnitrid und 9—10% Bariumnitrid entsprechen würde. Man darf daraus wohl schließen, daß auch ihr Calcium wenigstens 2—3% Nitrid enthalten hat. Weiter ergibt sich daraus die Möglichkeit, daß die von HARTMANN gefundenen Haltepunkte beim Strontium und Barium gleichfalls eutektische Haltezeiten gewesen sind. So würde es sich auch erklären und mit unseren Erfahrungen am Calcium gut übereinstimmen, daß M. TRAUTZ und K. KIPPHAN für das Strontium einen um 45° höheren Schmelzpunkt gefunden haben, als HARTMANN und MAY. Merkwürdig bleibt nur, daß TRAUTZ und KIPPHAN für den Schmelzpunkt des Calciums 803° gefunden haben.

II. Experimenteller Teil.

I. Methodisches.

a) Der Vakuumofen.

Den Hauptteil der Apparatur bildete ein Vakuumofen, der an anderer Stelle(1) genauer beschrieben ist. Er diente sowohl zur Umsublimation des Calciums im Vakuum, als auch zur Aufnahme der Abkühlungskurven in Argonatmosphäre. Er bestand aus einem Zylinder aus Eisenguß mit Boden und einem Flansch, auf den der Deckel aus einer Eisenplatte paßte. Dieser hatte zwei Bohrungen, durch welche vakuumdicht Thermoelemente oder ein innen mit Wasser gekühltes Rohr eingeführt werden konnte, an welchem sich bei der Sublimation die Calciumdämpfe niederschlugen. Der ganze Ofen wurde außen mit fließendem Wasser gekühlt. Als Heizkörper diente ein Zylinder aus Marquardtmasse von 10 cm Durchmesser, der je nach der erforderlichen Temperatur mit Eisen-, Chromnickel- oder Molybdändraht umwickelt wurde. Als Isolationsmasse bewährte sich grobkörniger Korund (Schmirgel) sehr gut. Vor feinkörnigeren Materialien hatte er den Vorzug, adsorbierte Gase und Dämpfe sehr schnell anzugeben. Dabei war die Isolation so gut, daß für 1000° 1,5 Kilowatt genügten.

2. Ausgangsmaterial und Reinigung des Calciums durch Sublimation.

Als Ausgangsmaterial diente uns ein reinstes technisches Produkt, das uns freundlichst in nötiger Menge von der I. G. Farbenindustrie, Werk Bitterfeld, zur Verfügung gestellt wurde. Dieses wurde im Vakuum umsublimiert. Die untenstehende Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung vor und nach der Sublimation. Der Stickstoff wurde nach KJELDAHL bestimmt und auf Calciumnitrid umgerechnet.

Tabelle 1.

	% Si	% Al	% Fe	% Mg	% CaCl ₂	% Ca ₃ N ₂	Gesamtverun- reinigungen %
Vor der Sublimation							
I.	0,28	0,43	0,55	0,03	0,60	3,31	5,20
II.	0,22	0,09	0,52	0,43	0,67	3,28	5,21
im Mittel	0,25	0,26	0,54	0,23	0,64	3,30	5,20
Nach der Sublimation							
I.	0,09	0,00	0,32	0,02	0,13	0,49	1,05
II.	0,12	0,00	0,25	0,01	0,14	0,42	0,94
im Mittel	0,12	0,00	0,29	0,02	0,14	0,45	0,99

Bei einer zweiten Probe sank der Nitridgehalt auf I. 0,34%, II. 0,21%, Mittel: 0,28%.

Vor der Sublimation wurde der Ofen längere Zeit erhitzt und gleichzeitig mit einer Kapselpumpe evakuiert, um alle adsorbierte Luft und Feuchtigkeit zu entfernen. Die Sublimation geschah bei 750–800° und einem Druck von 0,05 mm Quecksilber.

3. Die Aufnahme der Abkühlungskurven.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß es außerordentlich schwierig ist, brauchbare Abkühlungskurven zur Bestimmung des Schmelzpunktes des Calciums und seiner Homologen zu erhalten. Da das Calcium sich beim Erhitzen mit allen Gasen außer den Edelgasen verbindet und im Vakuum schnell fortdestilliert oder sublimiert, so können die Abkühlungskurven nur in einer Argonatmosphäre ausgeführt werden. Es gab aber bis vor kurzem keine zuverlässige Methode, um größere Mengen Argon sicher ganz von Stickstoff zu befreien. Ein Stickstoffgehalt verursacht aber die Bildung von Nitrid, und damit, wie diese Arbeit zeigt, bedeutende Fehler in den Schmelzpunktsbestimmungen. Erst die Entdeckung, daß Calciumspäne durch Kondensation von etwas Natriumdampf auf deren Oberfläche gegen Stickstoff hochaktiv gemacht werden können (2,14), ermöglichte eine sichere, vollständige Befreiung des Argons von Stickstoff. Das von uns angewandte Argon wurde stets nach dieser Methode gereinigt und dauernd auf Spektralreinheit geprüft. Die chemische Aktivität des Calciums verbietet aber auch die Anwendung von Tiegeln und Schutzröhren für die Thermoelemente aus keramischen Massen. Dieser Umstand ist in Verbindung mit der geringen Schmelzwärme des Calciums besonders unangenehm, da Tiegel und Schutzrohre aus Metall die Wärme so stark ableiten, daß man meistens überhaupt keine Haltepunkte findet. Deutliche Haltepunkte erhielten wir erst, als uns die Firma KRUPP, Essen, Tiegel und Schutzhülsen aus V 2 A-Stahl freundlichst zur Verfügung stellte. Die dünnwandigen Hülsen waren so kurz, daß sie nur den in die Schmelze tauchenden Teil der Schutzrohre aus Marquardtmasse bedeckten.

Um ganz sicher zu gehen, haben wir nach dem Erscheinen der Arbeit von R. LORENZ und R. WINZER unsere Schmelzpunkte noch nach einem Differenzialverfahren kontrolliert, das sich sehr gut bewährt hat, obgleich die Anwendbarkeit eines Differentialverfahrens für Schmelzpunktsbestimmungen in der Literatur (15) bestritten wird. Von zwei Thermoelementen, die in die Schmelze tauchten,

war das eine ein normales mit einer Lötstelle (Nickel-Chromnickel oder Platin-Platin-Rhodium). Das andere Thermoelement (Nickel-Chromnickel-Nickel) hatte zwei Lötstellen, von denen die eine (Nickel-Chromnickel) in die Schmelze tauchte, und die andere (Chromnickel-Nickel) über der Schmelze lag. Die Ablesungen erfolgten an zwei Millivoltmetern. Das eine Thermoelement maß die Temperatur der Schmelze, die Thermokraft des anderen entsprach

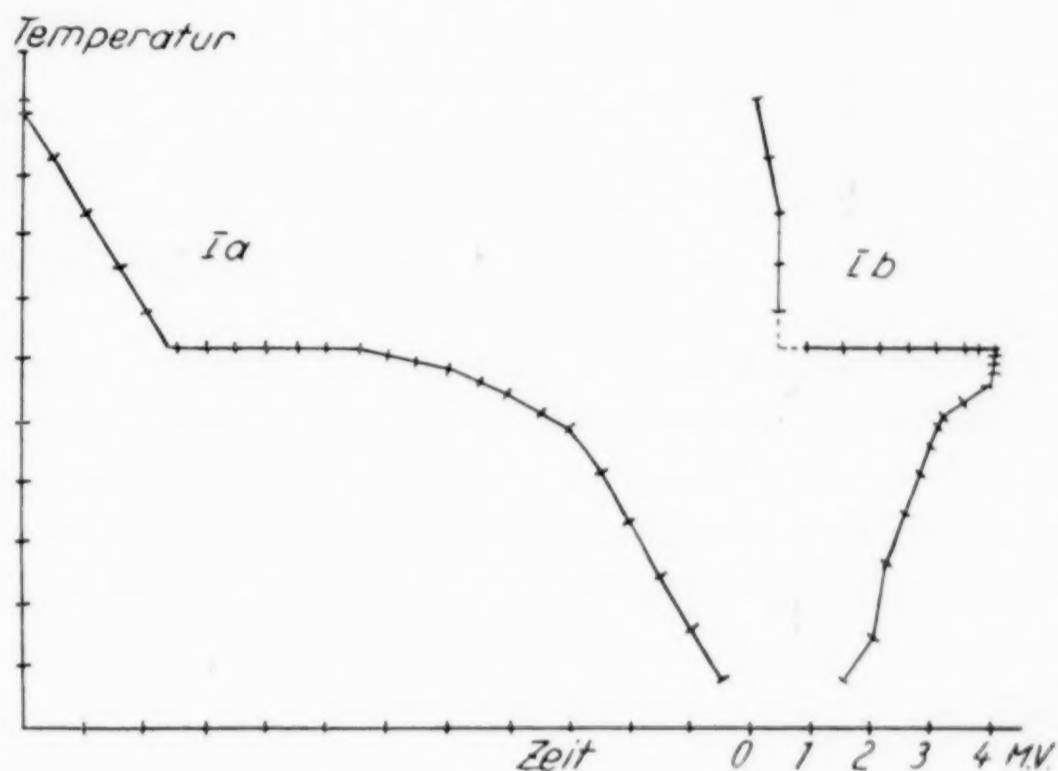


Fig. 1. Abkühlungs- und Differentialkurve einer Kochsalzschmelze.

dem Unterschied zwischen den Temperaturen der Schmelze und des Ofens. Zur Prüfung des Verfahrens und zur Eichung des Thermoelementes wurden zuerst die Abkühlungskurven einer Kochsalzschmelze aufgenommen, die in Fig. 1 abgebildet sind. Bei beiden Kurven gibt die Ordinate die Temperatur an, während die Abszisse bei dem einfachen Thermoelement (Ia) die Zeit und bei dem Differentialthermoelement (Ib) die Thermokraft in Millivolt bzw. den Unterschied zwischen Ofen- und Schmelztemperatur darstellt.

III. Versuche und Resultate.

I. Der Schmelzpunkt des Calciums.

In der angegebenen Weise wurde eine Reihe von Abkühlungskurven mit zwei Proben von sublimiertem Calcium ausgeführt. Die Tabelle 2 enthält die Resultate, die im Mittel den Wert $848,4^{\circ}$ ergeben.

Tabelle 2.

Versuchs-Nr.	Calciumprobe	Thermoelement	Schmelzpunkt in °C
1	I. 0,45% Nitrid	Nickel-Chromnickel	848
2	I. 0,45% „	„	848
3	I. 0,45% „	„	849
4	I. 0,45% „	„	849
5	I. 0,45% „	Platin-Platinrhodium	848
6	I. 0,45% „	„	848
7	II. 0,26% Nitrid	Platin-Platinrhodium	848
8	II. 0,26% „	„	849
9	II. 0,26% „	„	849
10	II. 0,26% „	„	848
Mittelwert			848,4° C

Da Abkühlungskurven oft subjektive Deutungen zulassen und unser Resultat im Widerspruch mit den Beobachtungen anderer Autoren stehen, so erscheint es uns angebracht zu sein, einige der von uns erhaltenen Abkühlungskurven genau nach unseren Protokollen abzubilden. Fig. 2 enthält zwei Kurven (Versuchsnummer 6, 8),

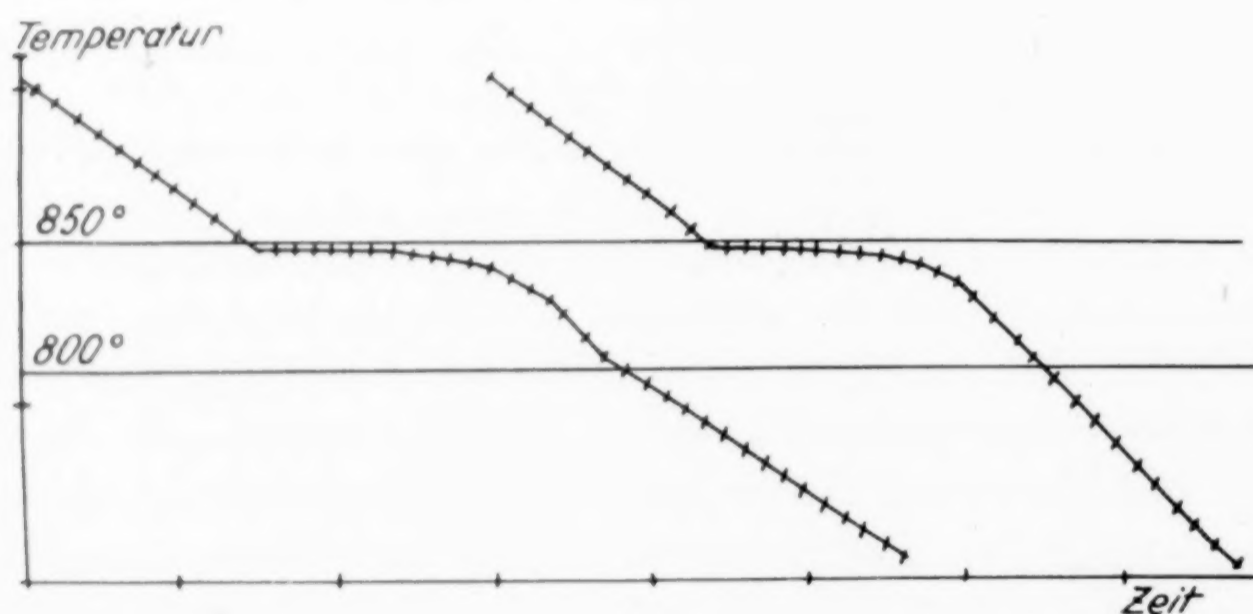


Fig. 2. Abkühlungskurven von sublimiertem Calcium.

die mit einem gewöhnlichen Thermoelement aufgenommen wurden, während Fig. 3 zwei Aufnahmen (Versuchsnummer 9, 10) mit dem gewöhnlichen und dem Differentialthermopaar zeigt. Die Haltepunkte bei 848—849° sind so scharf ausgeprägt, daß sie wohl zu keinen Zweifeln Anlaß geben können. Nicht uninteressant ist es aber, daß die Differentialkurven, besonders IIb, Verzögerungen in

der Abkühlung bei oder etwas über 800° und bei etwa 780° zeigen, deren Deutung im folgenden Abschnitt erfolgen wird.

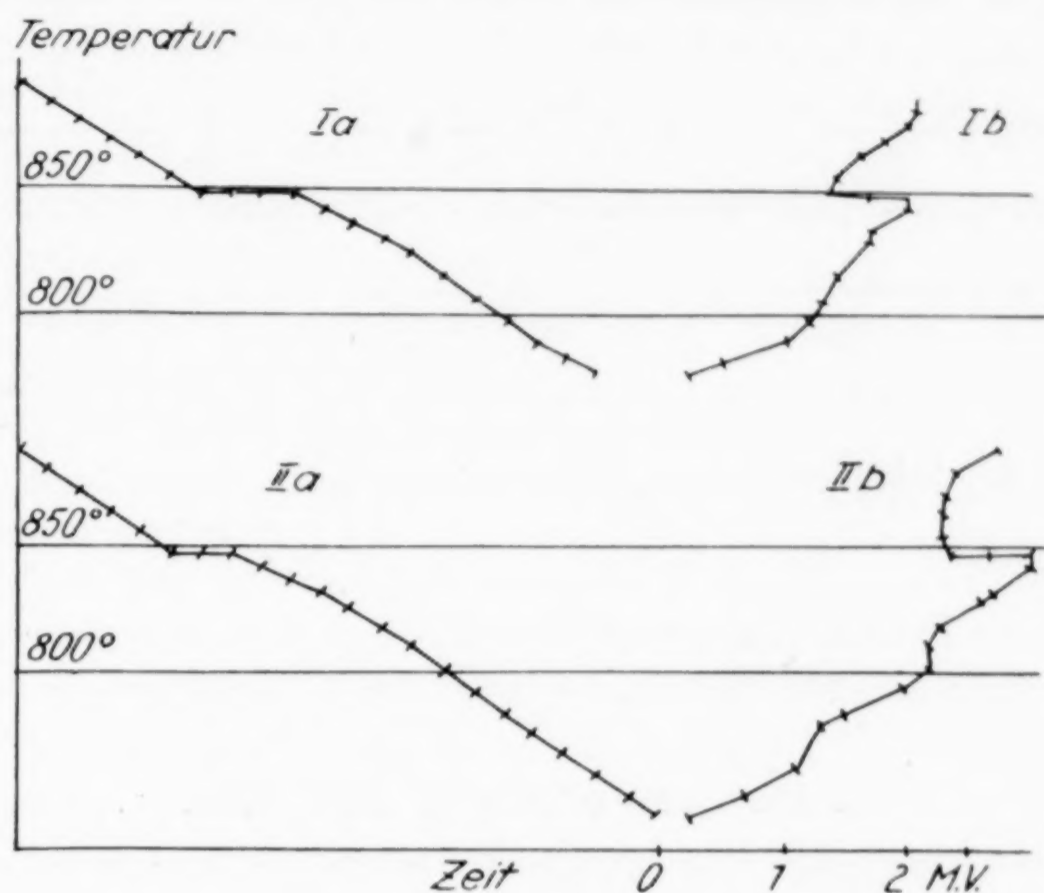


Fig. 3. Abkühlungs- und Differentialkurven von sublimiertem Calcium.

2. Das System Calcium mit 2,8% Calciumnitrid.

Verwandt wurde hier das reinste technische Calcium von Bitterfeld. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Tabelle 3.

	% Si	% Al	% Fe	% Mg	% CaCl ₂	% Ca ₃ N ₂
I	0,27	0,22	0,23	0,47	0,64	2,78
II	0,23	0,07	0,29	0,80	0,68	2,79
im Mittel	0,25	0,15	0,26	0,63	0,66	2,79

Die Abkühlungskurven zeigen Knickpunkte und Haltepunkte, die nicht sehr ausgeprägt, aber doch deutlich genug sind. Sie sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4.

Versuchs-Nr.	Knickpunkt der Kurve $^{\circ}$ C	Haltepunkt der Kurve $^{\circ}$ C
I	817	808
II	817	809
III	817	810
im Mittel	817	809

Die Haltepunkte bei $808-810^{\circ}$ stimmen genau mit den von LORENZ und WINZER und von HARTMANN und MAY gefundenen Werten überein. Dabei ist der Haltepunkt bei 848° verschwunden.

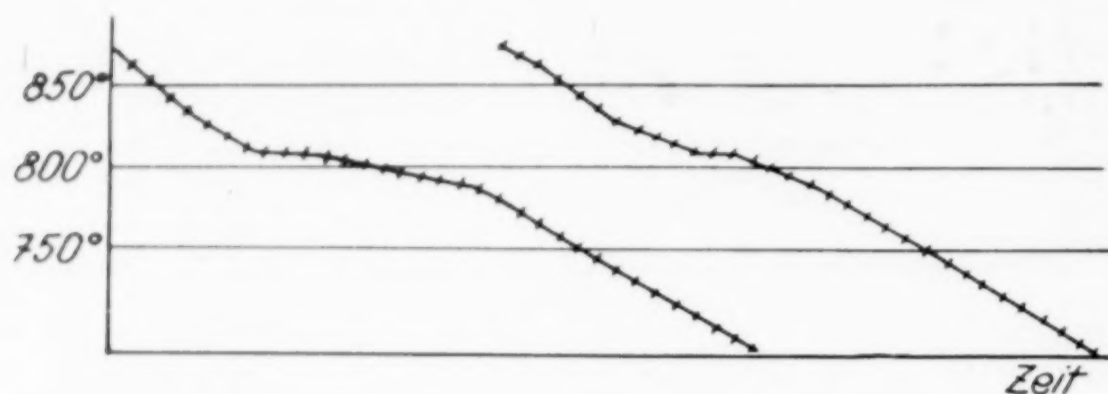


Fig. 4. Abkühlungskurven einer Legierung mit 2,8% Calciumnitrid.

Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, daß die Haltepunkte eutektische Punkte sind, welche von Nitrid oder von einer anderen Beimengung herrühren. Fig. 4 zeigt zwei von den Abkühlungskurven.

3. Das System Calcium mit 11,7% Nitrid.

Eine Legierung von dieser Zusammensetzung wurde durch Zusammenschmelzen von durch Sublimation gereinigtem Calcium und einer Legierung mit 25% Nitrid, deren Herstellung im folgenden Abschnitt beschrieben wird, hergestellt. Die erhaltenen Knick- und Haltepunkte sind in der Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5.

Nr.	Probe	Knickpunkt $^{\circ}\text{C}$	Haltepunkte $^{\circ}\text{C}$
1	11,7% Nitrid	846	780
2	11,7% „	846	780

Die hohe Temperatur des Knickpunktes deutet darauf, daß er primärer Kristallisation eines Nitrids entspricht. Eigentümlich ist der tiefe Haltepunkt bei 780° . Da die Legierung im Gegensatz zu der vorigen Versuchsreihe aus sublimiertem Calcium hergestellt wurde, also alle Beimengungen außer dem Nitrid stark zurücktreten müssen, so muß man vermuten, daß wir es erst hier bei 780° mit dem Eutektikum Calcium-Calciumnitrid zu tun haben, während der Haltepunkt bei 809° dann auf eine andere Beimengung, vielleicht das Silicium zurückzuführen wäre. Auch in den Kurven (Fig. 3) ist eine zweite Verzögerung der Abkühlung bei etwa 780° festzustellen und die folgenden Versuche zeigen dasselbe.

4. Das System Calcium mit 25% Nitrid.

Diese Legierung wurde durch Zusammenschmelzen von reinstem technischem Calcium mit aus diesem hergestelltem Nitrid im Kryptolofen in einem zugeschweißten Eisentiegel gewonnen. Das Calcium hat die Eigenschaft, auch beim Erhitzen weit über die Schmelztemperatur infolge sehr widerstandsfähiger dünner Oberflächenschichten seine äußere Form beizubehalten, wodurch die Bildung einer Legierung verhindert wird. Beseitigt wurde dieser Übelstand, indem man den zugeschweißten Tiegel einige Stunden in der Trommel einer Kugelmühle rotieren läßt. Es wurde eine homogene Legierung von metallischem Aussehen erhalten. Zwei Analysen ergaben 25,2 und 25,6% Nitrid. Wie Tabelle 6 zeigt, ist der Knickpunkt weiter erhöht und der Haltepunkt unverändert geblieben.

Tabelle 6.

Versuchs-Nr.	Knickpunkte der Kurven °C	Haltepunkte der Kurven °C
I	887	780
II	887	781

5. Calcium mit 40 und 55% Nitrid.

Die Legierung mit 40% wurde wie oben erhalten; diejenige mit 55% aus dieser durch Absublimieren eines Teiles des Calciums; die 40%ige Legierung war kristallin und silberglänzend, dagegen die 55%ige Legierung dunkelbraun. Es gelang nicht, verwertbare Abkühlungskurven dieser Legierungen zu erhalten. Schliffbilder und makroskopische Beobachtungen erweckten bei der 40%igen Legierung den Eindruck, als ob sich vor dem Erstarren zwei flüssige Phasen gebildet hätten, von denen die eine in Tröpfchen in der anderen suspendiert war.

6. Der Schmelzpunkt und Eigenschaften des Calciumnitrids.

Das Calciumnitrid wurde aus dem reinsten technischen Calcium durch Erhitzen in Bombenstickstoff, der durch auf 500° erwärmtes Calciumnitrid von Sauerstoff befreit wurde, hergestellt. Als „Reaktionserreger“ diente ein winziges Stückchen Natrium. Die Abkühlungskurven wurden im Haereusofen aufgenommen. Zu der Temperaturbestimmung wurde ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement mit der Eichkurve von HOLBORN (16) verwandt, nachdem festgestellt war, daß 4 Fixpunkte (Cadmium [320,6], Schwefel [444,5], Antimon [630] und Kochsalz [800°]) unseres Elementes mit der Kurve

von HOLBORN genau zusammenfielen. Drei Abkühlungskurven ergaben sehr deutliche Haltepunkte bei 1194, 1196 und 1194°, woraus sich ein Mittelwert von $1195 \pm 1^\circ \text{C}$ ergibt. MOISSAN hatte 1200° gefunden, hat aber ein gelbes Nitrid, wahrscheinlich eine andere Modifikation gehabt.

Während das unmittelbar aus den Elementen gewonnene Calciumnitrid mattschwarz ist, war das umgeschmolzene Nitrid in der Regel dunkelbraun. In anderen Versuchen wurden zuweilen auch goldgelbe Kristalle erhalten. Bei einem Versuch fand sich am Thermoschutzrohr ein durch Sublimation entstandener, sehr schön ausgebildeter Kristall von Calciumnitrid. Er hatte die Form eines hexagonalen Prismas mit Basis.

7. Das Zustandsdiagramm des Systems Calcium-Calciumnitrid.

In der Tabelle 7 sind die erhaltenen Werte der Abkühlungskurven zusammengefaßt und in Fig. 5 sind sie graphisch für die Legierungen bis 25% Nitrid ausgewertet. Die untere Kurve gibt die eutektischen Haltezeiten an. Die ausgezogene Kurve entspricht der Annahme, daß der Schmelzpunkt des Eutektikums Calcium-Calciumnitrid bei 780° liegt, während die gestrichelte Kurve einem eutektischen Schmelzpunkt bei 809° entsprechen würde.

Tabelle 7.

1	2	3	4	5	6	7
% Ca	% Ca N ₂	Einwage in g	Knick- punkt bei ° C	Halte- punkt bei ° C	Haltezeit beim Versuch	Haltezeit für 100 g Einwage
dest. Ca	0,3	92	—	848,4	5,4	5,9
97,4	2,6	166	817	809	8,8	5,3
88,6	11,4	14	846	780	0,8	6,4
74,6	25,4	45,5	887	780	2,7	5,9
Ca N ₂	—	etwa 50	—	1195	—	—

Versuche, das Zustandsdiagramm durch Schliffbilder zu ermitteln bzw. zu bestätigen, führten nur bei der Legierung mit 25% Nitrid zu einem befriedigenden Ergebnis. Hier erkennt man sehr schön die primär gebildeten Nitridkristalle¹⁾. Sonst konnten wir

¹⁾ Die Aufnahme ist in der Arbeit von A. VON ANTROPOFF und E. GERMAN [Z. phys. Chem. **137** (1928), 209] abgebildet. Versehentlich ist dort ein Gehalt von 18 statt 25% Nitrid angegeben.

keine klar deutbaren Bilder erhalten, da die Oberflächen bei jeder Bearbeitung verschmieren und eine Unterscheidung zwischen primärem Calcium und Eutektikum schwer möglich zu sein scheint.

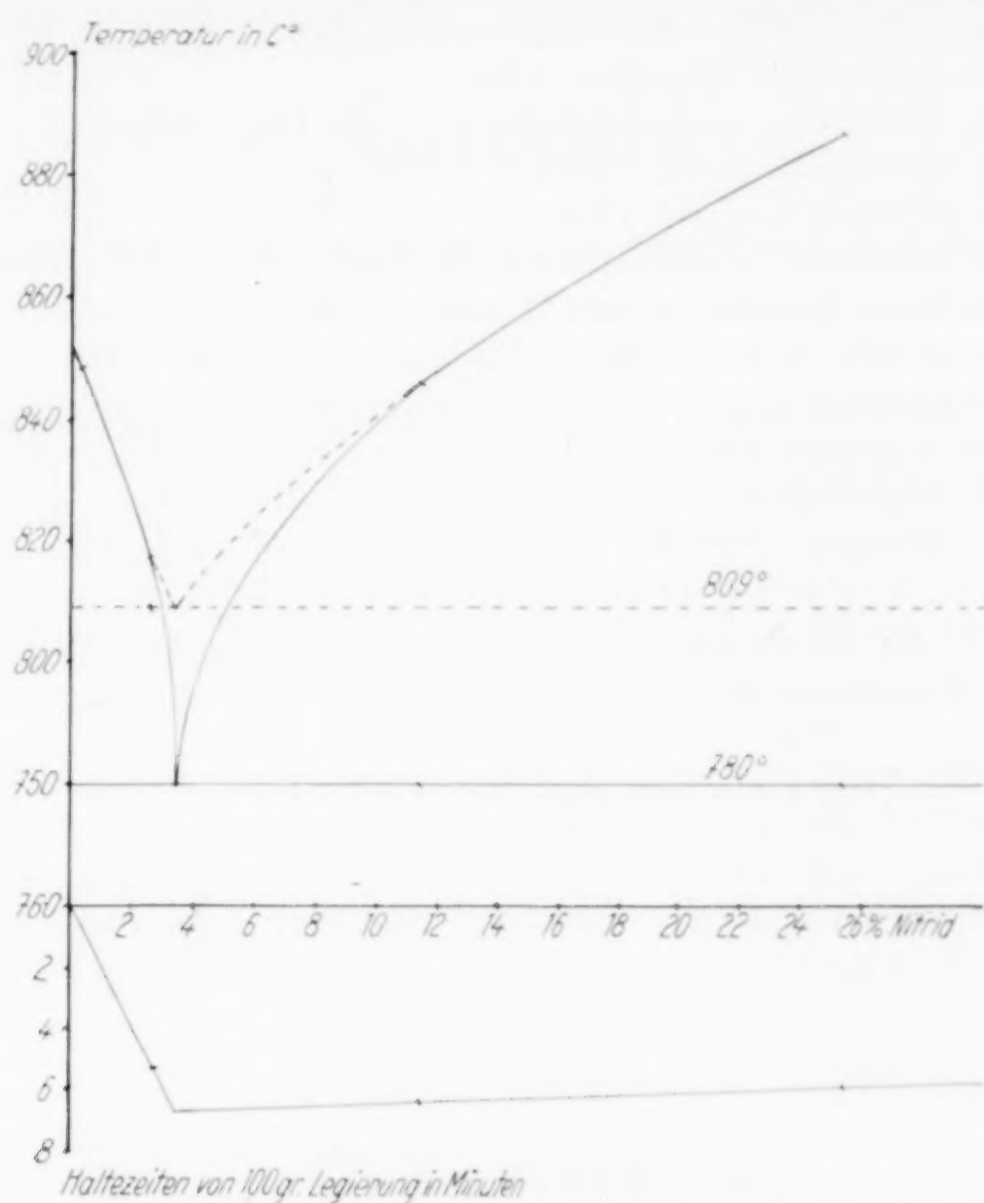


Fig. 5. Das Zustandsdiagramm des Systems Calcium-Calciumnitrid.

IV. Zusammenfassung.

1. Es wurde das Zustandsdiagramm des Systems Calcium-Calciumnitrid durch Aufnahme von Abkühlungskurven in Argonatmosphäre untersucht.

2. Das System bildet ein Eutektikum bei 3—4% Nitrid.

3. Es wurden eutektische Schmelztemperaturen bei 780 und 809° gefunden. Welche von diesen beiden Temperaturen dem System Calcium-Calciumnitrid entspricht, konnte noch nicht sicher festgestellt werden.

4. Das sublimierte Calcium zeigte einen Schmelzpunkt bei $848 \pm 0,5^\circ \text{C}$, woraus sich für reines Calcium ein Schmelzpunkt von $851 \pm 1^\circ \text{C}$ ergibt.

6. Der Schmelzpunkt des Calciumnitrids liegt bei $1195 \pm 1^\circ \text{C}$.

Literaturverzeichnis.

1. E. FALK, Dissertation, Bonn 1929.
2. A. VON ANTROPOFF u. E. GERMANN, Z. phys. Chem. **137** (1929), 209.
3. H. MOISSAN, Compt. rend. **127** (1896), 497, 584.
4. O. RUFF u. W. PLATO, Ber. **35** (1902), 3617.
5. K. ARNDT, Ber. **37** (1904), 4733.
6. H. MOISSAN u. CHAVANNE, Compt. rend. **140** (1905), 122.
7. S. TAMARU, Z. anorg. Chem. **62** (1909), 86.
8. L. DONSKY, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 187.
9. G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. **62** (1909), 84.
10. N. BAAR, Z. anorg. Chem. **70** (1911), 352.
11. R. LORENZ u. R. WINZER, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 1.
12. H. HARTMANN u. G. MAY, Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1929), 167.
13. M. TRAUTZ u. K. KIPPAN, Z. analyt. Chem. **78** (1929), 360.
14. H. KLINGEBIEL, Dissertation, Bonn 1930.
15. P. GOEHRENS, Einführung in die Metallographie, 5. Aufl.

Bonn a. Rh., Rheinische Friedrich-Wilhelm-Universität. Physikalisch-Chemische Abteilung des Chemischen Instituts.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Januar 1930.

